



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

SAIJA VÄISÄNEN

MAGNETIITIN ZETA-POTENTIAALI PAINEVESIVOIMALAITOKSEN SEKUNDÄÄRIPIIRIÄ VASTAAVISSA OLOSUHTEISSA

Diplomityö

Tarkastaja: professori Helge Lemmetyinen
Tarkastaja ja aihe hyväksytty
Luonnontieteiden ja ympäristötekniikan
tiedekuntaneuvoston kokouksessa
8. helmikuuta 2012

TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Teknis-luonnontieteellinen koulutusohjelma

VÄISÄNEN, SAIJA: Magnetiitin zeta-potentiaali painevesivoimalaitoksen sekundääripiiriä vastaavissa olosuhteissa

Diplomityö, 74 sivua, 12 liitesivua

Maaliskuu 2012

Pääaine: Kemia

Tarkastaja: professori Helge Lemmetyinen

Avainsanat: Zeta-potentiaali, magnetiitti, korroosio, painevesilaitos, sekundääripiiri

Tämä diplomityö on osa laajan SAFIR 2014 (*Safety of Nuclear Power Plants -Finnish National Research Programme*) -tutkimusohjelman WAPA (*Water Chemistry and Plant Operating Reliability*) -projektia, jonka tavoitteena on kehittää malli lämpötilan, kiehumisen, hydrodynaamisten olosuhteiden ja rakennemateriaalien vaikutuksista magnetiitin saostumiseen painevesilaitoksen primääri- ja sekundääripiireissä. Työssä perehdyttiin kolloidisten magnetiittipartikkelien (Fe_3O_4) saostumiseen vaikuttaviin tekijöihin ja tutustuttiin kolloidihiuksien saostumiseen vaikuttavan zeta-potentiaalin (ζ) mittaamiseen soveltuviin kokeellisiin menetelmiin. Työn tavoitteena oli myös mitata kolloidisten magnetiittipartikkelien ζ -potentiaalia painevesilaitoksen sekundääripiirin olosuhteissa.

Kolloidisten hiukkasten stabiilisuuteen ja niiden toisiinsa sekä pinnoille kiinnittymiseen liittyvistä vuorovaikutuksista tärkeimmät ovat van der Waals'n veto-voima ja sähköstaattinen voima. Kolloidipartikkelien pinta on vesiympäristössä yleensä sähköisesti varautunut. Tietoa pinnan sähköisestä tilasta saadaan ζ -potentiaalin avulla. Jos se on lähellä nollaa, hiukkasilla on taipumus kiinnittyä toisiinsa ja muodostaa saostumia pinnoille. Jos sen itseisarvo on suuri, hiukkaset hylkivät toisiaan, mutta saattavat saostua niiden varaukseen verrattuna vastakkaismerkkisesti varatulle pinnalle.

Tässä työssä magnetiitin ζ -potentiaalia tutkittiin *streaming*-potentiaaliin perustuvalla menetelmällä. Ammoniakki- ja rikkihappoliuoksissa huoneenlämpötilassa hapettomissa olosuhteissa happamuuden funktiona suoritettujen mittausten perusteella magnetiitin isoelektrinen piste näyttää olevan välillä 4 - 5, jolloin kolloidiset magnetiittipartikkelit pyrkivät siis saostumaan. Huoneenlämpötilassa pH-arvoon 9,2 säädetyssä ammoniakkiliuoksessa hapettomissa olosuhteissa lämpötiloissa 139 °C ja 143 °C ζ -potentiaali oli negatiivinen ja sen itseisarvo laski lämpötilan funktiona. Magnetiitti näytti saavuttavan isoelektrisen pisteensä lämpötilan noustessa hieman yli 143 °C:n. Lämpötilan noustessa kolloidisten magnetiittipartikkelien yhteen kiinnittymisen todennäköisyys vaikuttaa siis kasvavan ja ne saattavat sen seurauksena alkaa saostua pinnoille. Zeta-potentiaalin havaittiin olevan negatiivinen myös morfoliini- ja etanoliamiiniliuoksissa huoneenlämpötilassa hapettomissa olosuhteissa pH-arvon ollessa 9,2. Itseisarvoltaan se oli kuitenkin paljon suurempi etanoliamiiniliuoksessa. Ammoniakkiliuoksessa zeta-potentiaali sijoittui näiden arvojen väliin. Tulosten perusteella näyttää siis siltä, että huoneenlämpötilassa kolloidisten magnetiittipartikkelien saostumiseen voidaan vaikuttaa happamuuden säätämiseen käytettävien kemikaalien avulla.

Tulevaisuudessa tarvitaan lisää mittauksia magnetiitin ζ -potentiaalin selvittämiseksi korkeissa lämpötiloissa, sillä aiheesta tehtyjä tutkimuksia on vain muutamia ja saadut tulokset poikkeavat toisistaan. Lisäksi happamuuden säätökemikaalin vaikutusta kolloidisten magnetiittipartikkelien ζ -potentiaalin arvoon tulee tutkia eri lämpötiloissa, koska pH:n säätökemikaaleilla näyttää olevan vaikutusta ζ -potentiaaliin.

ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Science and Engineering

VÄISÄNEN, SAIJA: Zeta Potential of Magnetite under PWR Secondary Circuit Conditions

Master of Science Thesis, 74 pages, 12 Appendix pages

March 2012

Major: Chemistry

Examiner: Professor Helge Lemmetyinen

Keywords: Zeta potential, magnetite, corrosion, PWR plant, secondary circuit

This Master of Science thesis is a part of the WAPA (*Water Chemistry and Plant Operating Reliability*) project of SAFIR 2014 (*Safety of Nuclear Power Plants -Finnish National Research Programme*) research programme. The goal of the project is to develop a model for the deposition of magnetite in pressurized water reactor (PWR) primary and secondary circuit conditions including the effects of temperature, boiling, hydrodynamical conditions and structural materials. The purpose of this thesis was to investigate the factors affecting the deposition of colloidal magnetite (Fe_3O_4) particles and to get acquainted with the methods for measuring zeta potential (ζ). In addition, the aim was to measure the zeta potential of colloidal magnetite in PWR secondary circuit conditions.

The most important factors affecting the stability of colloidal particles, their tendency to form aggregates and their ability to deposit onto surfaces are the van der Waals and electrostatic forces between the particles. The surface of colloidal particles in aqueous media is usually charged. Information on the electrical state of the surface can be obtained with ζ potential measurements. If ζ potential is close to zero the particles tend to form aggregates and deposit onto surfaces. If the absolute value of ζ potential is large the particles tend to repel one another. In this case, however, the particles may form deposits onto oppositely charged surfaces.

The current research included measuring the ζ potential of magnetite with a method based on streaming potential. According to the measurements of ζ potential as a function of pH in ammonia and sulphuric acid solutions in anoxic conditions at room temperature it seemed that the isoelectric point of magnetite was between 4 - 5 meaning that the colloidal magnetite particles tend to form aggregates and deposits under these conditions. The ζ potential was found to be negative in anoxic conditions at temperatures 139 °C and 143 °C in ammonia solution, the pH of which was adjusted to 9,2 at room temperature. The absolute value of ζ potential decreased as a function of temperature, and magnetite seemed to reach its isoelectric point when the temperature was just above 143 °C. Therefore, the probability of colloidal magnetite particles to form aggregates and deposits seems to increase as the temperature rises. The ζ potential was also found to be negative in morpholine and ethanolamine solutions of pH 9,2 in anoxic conditions at room temperature. The absolute value was, however, bigger in ethanolamine solution. The ζ potential in ammonia solution was in between those. Thus, it seems that at room temperature the deposition of colloidal magnetite particles can be affected by changing the chemical used to adjust the solution pH.

Future work should be devoted to measuring the ζ potential of magnetite at high temperatures because the research already done is scarce and the results obtained differ from each other. In addition, the effect of chemical used to adjust solution pH should be studied at different temperatures because it seems to have an effect on ζ potential.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Teknologian tutkimuskeskus VTT:n Energiatekniikan laitemateriaalit -osaamiskeskuksessa Espoossa. Tehtäväni oli perehtyä kolloidimuodossa olevien magnetiittipartikkelien saostumiseen vaikuttaviin tekijöihin ja niiden saostumiseen vaikuttavan zeta-potentiaalin mittaamiseen soveltuviin *in situ* -menetelmiin. Lisäksi työssä mitattiin kolloidimuodossa olevien magnetiittipartikkelien zeta-potentiaalia painevesilaitoksen sekundääripiirin olosuhteita vastaavissa olosuhteissa. Diplomityön kokeellinen osa perustuu aikavälillä toukokuusta joulukuuhun 2011 VTT:n sähkökemian laboratoriossa Espoossa tehtyihin mittauksiin.

Kiitän VTT:n Chemical Environments in Power Plants -tutkimusryhmän tiimpäällikköä TkT Petri Kinnusta hänen antamastaan mahdollisuudesta tehdä diplomityöni VTT:llä. Lisäksi haluan esittää erityisen kiitokseni VTT:llä ohjaajanani toimineelle johtavalle tutkijalle TkT Timo Saariolle asiantuntevasta ohjauksesta ja tuesta. Kiitokset ansaitsevat myös tutkija FM Mikko Vepsäläinen, joka antoi minulle käytännön neuvoja ja apua työhöni liittyen, tutkimusinsinööri Seppo Peltonen, joka rakensi sekä kokosi mittalaitteiston, tutkija Päivi Varis, joka otti SEM-kuvat työssä käytetyistä magnetiittipartikkeleista ja laborantti Johanna Lukin, joka suoritti osan magnetiittipartikkelien esikäsittelystä mittauksia varten. Lopuksi haluan kiittää vielä professori Helge Lemmetyistä työn ja käsikirjoituksen tarkastamisesta.

Espoossa 4.3.2012

SISÄLLYS

Tiivistelmä	II
Abstract	III
Alkusanat	IV
Termit ja niiden määritelmät	VII
1. Johdanto	1
2. Tutkimuksen tausta	3
2.1. Ydinenergian käyttö Suomessa ja maailmalla	3
2.2. Painevesilaitoksen toimintaperiaate	4
2.3. Korroosio painevesilaitoksen sekundääripiirissä	5
2.4. Sekundääripiirissä tapahtuvan korroosion ennaltaehkäiseminen ja vähentäminen	7
3. Sähköinen kaksoiskerros	13
3.1. Sähköisen kaksoiskerroksen mallintaminen	13
3.2. Zeta-potentiaali	16
3.3. Isoelektrinen piste ja nollavaraus-pH	17
4. Zeta-potentiaalin mittaamiseen soveltuvia menetelmiä	18
4.1. Elektro-osmoosiin perustuva menetelmä	18
4.2. Elektroforeesiin perustuva menetelmä	19
4.3. Sedimentaatiopotentiaaliin perustuva menetelmä	20
4.4. <i>Streaming</i> -virtaan ja -potentiaaliin perustuvat menetelmät	20
5. Tutkimusmenetelmät	23
5.1. Käytetyt yhdisteet	24
5.2. Näytteiden valmistus ja esikäsittely	25
5.3. Mittausmenetelmät	25
5.3.1. <i>Streaming</i> -potentiaalin mittaaminen	25
5.3.2. Impedanssimittaukset	27
5.4. Mittaukset	29
5.4.1. <i>Streaming</i> -potentiaalin mittaaminen	29
5.4.2. Impedanssimittaukset	30
6. Tulokset ja niiden tarkastelu	32
6.1. Magnetiitin ζ -potentiaali ammoniakkiliuoksessa happamuuden funktiona	32
6.2. Magnetiitin ζ -potentiaali ammoniakkiliuoksessa lämpötilan funktiona	40
6.3. Magnetiitin ζ -potentiaali amiiniliuoksissa	43
6.4. Virhetarkastelu	44
7. Johtopäätökset	47
Lähteet	49
Liite 1: ΔU :n ja ΔP :n arvot sekä niiden suhde ammoniakkiliuoksissa (pH 9,2 ja pH 9,3) huoneenlämpötilassa	53
Liite 2: ΔU :n ja ΔP :n arvot sekä niiden suhde ammoniakkiliuoksessa (pH 4,8) huoneenlämpötilassa	55

Liite 3: ΔU :n ja ΔP :n arvot sekä niiden suhde ammoniakkiliuoksessa (pH 7,2) huoneenlämpötilassa	56
Liite 4: ΔU :n ja ΔP :n arvot sekä niiden suhde ammoniakkiliuoksessa (pH 9,2) lämpölämpötilassa 139 °C	57
Liite 5: ΔU :n ja ΔP :n arvot sekä niiden suhde ammoniakkiliuoksessa (pH 9,2) lämpölämpötilassa 143 °C	58
Liite 6: ΔU :n ja ΔP :n arvot sekä niiden suhde Etanoliamiiniliuoksissa (pH 9,2) huoneenlämpölämpötilassa	59
Liite 7: ΔU :n ja ΔP :n arvot sekä niiden suhde morfoliiniiliuoksissa (pH 9,2) huoneenlämpölämpötilassa	62

TERMIT JA NIIDEN MÄÄRITELMÄT

Adsorptio	Aineen kiinnittyminen toisen aineen pintaan joko kemiallisella tai fysikaalisella vuorovaikutuksella
Amfoteerinen oksidi	Oksidi, joka voi reagoida sekä happojen että emästen kanssa
Diffuusiokerros	Varatun pinnan ympärille vesiliuoksessa muodostuva, seoksen sisään ulottuva kerros, joka koostuu pinnan varauksen kanssa samanmerkkisistä ja sille vastakkaismerkkisistä ioneista
Dissosiaatio	Prosessi, jossa materiaali tai yhdiste hajoaa rakenneosiansa
Ei-spesifinen adsorptio	Aineen kiinnittyminen toisen aineen pintaan pitkän kantaman sähköstaattisilla voimilla
Elektroforeesi	Ulkoisessa sähkökentässä tapahtuva varattujen kolloidipartikkelien liike niitä ympäröivään nesteeseen nähden
Elektro-osmoosi	Ulkoisen sähkökentän aiheuttama nesteen liike paikallaan olevan pinnan, kuten huokoisen tulpan, kapillaarin tai kalvon, läpi
Hydratoituminen	Liukenemisprosessi, jossa vesimolekyylit tarttuvat liukeneviin rakenneosiin johtaen liukenevien rakenneosien stabilisaatioon liuoksessa
Hydrodynaaminen leikkauspinta	Varatun partikkelin pinnalle elektrolyyttiliuoksessa kiinnittyvä kerros, jossa ei esiinny hydrodynaamisia virtauksia
Isoelektrinen piste	pH-arvo, jossa zeta-potentiaali saa arvon nolla
Impedanssi	Virtapiirin kyky vastustaa sähkövirtaa
Kolloidipartikkeli	Kooltaan 1nm - 1 µm olevia kiinteitä hiukkasia tai pisaroita jatkuvassa faasissa
Nollavaraus-pH	pH-arvo, jossa pinnan nettovaraus on nolla
Passivaatio	Korroosioprosessi, jossa puhtaan, reagoimattoman metallipinnan päälle muodostuu pintaa suojaava, passiivinen oksidikerros
Sedimentaatiopotentiaali	Kahden identtisen, toisistaan korkeudelle l asetetun elektrodin välille suspensiossa muodostuva potentiaaliero, kun kolloidipartikkelit sedimentoituvat gravitaation vaikutuksesta
Sisäinen Helmholtz-kerros	Varatulle pinnalle elektrolyyttiliuoksessa muodostuva kerros, joka koostuu pintaan spesifisesti adsorboituneista molekyyleistä ja ioneista

Sisäinen Helmholtz-taso	Varattuun pintaan adsorboituneiden osalajien sähköisen keskipisteen kautta kulkeva taso
Solvataatio	Liukenemisprosessi, jossa liuotinmolekyylit tarttuvat liukeneviin rakennesiin johtaen liukenevien rakennesiin stabilisaatioon liuoksessa
Spesifinen adsorptio	Aineen kiinnittyminen toisen aineen pintaan lyhyen kantaman vuorovaikutusten vuoksi
Streaming-potentiaali	Kapillaarin, tulpan tai kalvon yli muodostuva potentiaaliero, kun elektrolyyttiliuos virtaa sen läpi painegradientin johdosta
Streaming-virta	Kapillaarin, tulpan tai kalvon yli matalaresistanssisessa piirissä muodostuva sähkövirta, kun elektrolyyttiliuos virtaa sen läpi painegradientin johdosta
Sähköinen kaksoiskerros	Varatun pinnan ympärille elektrolyyttiliuoksessa muodostuva ionien jakauma
Ulkoinen Helmholtz-kerros	Varatulla pinnalla elektrolyyttiliuoksessa sisäisen ja ulkoisen Helmholtz-tason välissä sijaitseva kerros
Ulkoinen Helmholtz-taso	Varattua pintaa lähimpänä olevien solvatoituneiden ionien varauskeskipisteen kautta kulkeva taso
Zeta-potentiaali	Hydrodynaamisen leikkauspinnan sähköinen potentiaali
β	Etäisyys pinnasta, jolla sisäinen Helmholtz-taso sijaitsee
δ	Heräte- ja vastesignaalien välinen vaihesiirto
ϵ_0	Tyhjiön permittiivisyys
ϵ_r	Elektrolyyttiliuoksen suhteellinen permittiivisyys
ζ	Zeta-potentiaali
η	Nesteen dynaaminen viskositeetti
κ^{-1}	Debyen pituus
σ_0	Pinnan varaustiheys
σ_d	Varaustiheys ulkoisella Helmholtz-tasolla
σ_{ek}	Varaustiheys hydrodynaamisella leikkauspinnalla
σ_i	Varaustiheys sisäisellä Helmholtz-tasolla
ψ_0	Pinnan sähköinen potentiaali
ψ_d	Potentiaali ulkoisella Helmholtz-tasolla
ψ_i	Potentiaali sisäisellä Helmholtz-tasolla
ω	AC-signaalin kulmataajuus
a	Reaktioon osallistuvan osalajin aktiivisuus
d	Etäisyys pinnasta, jolla ulkoinen Helmholtz-taso sijaitsee
d_{ek}	Hydrodynaamisen leikkauspinnan etäisyys pinnasta

E	Ulkoisen sähkökentän voimakkuus, elektrodipotentiaali
E_0	Standardipotentiaali
E_{H^+/H_2}^0	Standardivetyelektrodin potentiaali
E_{sed}	Sedimentaatiokenttä
e	Alkeisvaraus
F	Faradayn vakio
I	Sähkövirta
\hat{I}	Virtasignaalin amplitudi
I_c	Konduktiivinen virta
I_{str}	Streaming-virta
j	Imaginääriyksikkö
K_L	Bulkiliuoksen sähköjohtavuus
k	Boltzmannin vakio
l	Kapillaariputken pituus tai elektrodien välinen etäisyys
N	Ionisten osalajien lukumäärä liuoksessa
n	Reaktiossa siirtyvien elektronien lukumäärä
n_i	Ionin i lukumääräkonsentraatio
ΔP	Kapillaariputken päiden välille tai tulpan tai kalvon yli streaming-potentiaalimittauksissa muodostuva paine-ero
pH_{iep}	Isoelektrinen piste
pH_{pzc}	Nollavaraus-pH
pH_T	pH lämpötilassa T
$Q_{eo,E}$	Kappaleen läpi virranneen nesteen tilavuusvirran suhde sähkökentän suuruuteen
$Q_{eo,I}$	Kappaleen läpi virranneen nesteen tilavuusvirran suhde sähkövirtaan
R	Resistanssi, molaarinen kaasuvakio
r	Putken tai pallomaisen hiukkasen säde tai pinnan huokosen paikallinen kaarevuussäde
T	Lämpötila
t	Aika
U	Sähköinen potentiaali
\hat{U}	Jännitesignaalin amplitudi
ΔU	Kapillaariputken päiden välille tai tulpan tai kalvon yli streaming-potentiaalimittauksissa muodostuva potentiaali-ero
U_{sed}	Sedimentaatiopotentiaali
U_{str}	Streaming-potentiaali
u_e	Elektroforeettinen liikkuvuus
v_e	Elektroforeettinen nopeus
v_{eo}	Elektro-osmoottinen nopeus
x	Etäisyys varatulta pinnalta

Z	Impedanssi
\hat{Z}	Impedanssin amplitudi
Z'	Impedanssin reaali osa
Z''	Impedanssin imaginääriosa
z_i	Ionin i varausluku

1. JOHDANTO

Metalliosien korroosio aiheuttaa merkittävän ongelman ydinvoimalaitoksissa, kuten kaikissa muissakin lämpövoimalaitoksissa, niissä tapahtuvien prosessien korkeiden lämpötilojen ja paineiden sekä suurten virtausnopeuksien vuoksi. Korroosion ennaltaehkäisy ja minimoiminen on tärkeää laitoksen turvallisen ja tehokkaan toiminnan kannalta.

Ydinvoimalaitokset voidaan jakaa toimintaperiaatteensa perusteella kahteen päätyyppiin, kiehutusvesi- ja painevesilaitoksiin. Kiehutusvesilaitoksissa kiehuttamalla tuotetun vesihöyryn energia muutetaan sähköenergiaksi. Painevesilaitoksilla sähköntuottamiseen tarvittava vesihöyry muodostetaan lämmittämällä suljetussa vesipiirissä eli primääripiirissä kiertävää paineistettua vettä, jonka lämpö saa toisessa, sekundääripiirissä kutsutussa vesipiirissä kiertävän veden höyrystymään. Painevesilaitosten sekundääripiirissä tapahtuva korroosio aiheuttaa piiriin pääasiassa kolloidimuodossa olevia metallioksidesoja, jotka voivat kulkeutua piirissä veden mukana ja adsorboida veteen liuenneita yhdisteitä tai saostua piirin sisäpinnoille sekä kerääntyä tiettyihin osiin vesihöyrypiirissä [1].

Metallioksidien muodostamat saostumat ja niiden mahdollinen kulkeutuminen sekundääripiirissä haittaavat voimalaitoksen toimintaa, sillä ne vaikuttavat vesihöyrypiirin hydrodynaamisiin ja termisiin olosuhteisiin. Ne voivat aiheuttaa myös paikallista korroosiota. [1] Jotta sekundääripiirissä tapahtuvaa korroosiotuotteiden muodostumista ja niiden saostumista voidaan ennustaa sekä minimoida, tulee ymmärtää mekanismit, joilla kolloidimuodossa olevat hiukkaset kulkeutuvat ja tarttuvat pinnoille sekundääripiirin olosuhteissa.

Tärkeimmät kolloidipartikkelien stabiilisuuteen ja niiden toisiinsa sekä pinnoille kiinnittymiseen liittyvät vuorovaikutukset ovat van der Waalsin vetovoima ja sähköstaattinen voima, joka voi olla attraktiivinen tai repulsiivinen riippuen vuorovaikuttavien pintojen varauksista. Hiukkasten pinta on vesiympäristössä yleensä sähköisesti varautunut. Metallioksidipinnan varaus määräytyy vesiliuoksessa pinnalla tapahtuvista protonaatio- ja deprotonaatioreaktioista, jotka riippuvat liuoksen happamuudesta. [2, pp. 10, 12] Lisäksi pintavaraukseen vaikuttavat pintaan mahdollisesti adsorboituvat muut liuenneet yhdisteet. [1]

Varatun pinnan ympärille muodostuu elektrolyyttiliuoksessa vapaiden, pinnan varaukselle vastakkaismerkkisten ionien jakauma, joka pyrkii tasapainottamaan pintavarauksen. Ionit eivät kuitenkaan jakaudu tilaan tasaisesti, vaan pinnan varaus vaikuttaa pinnan läheisyydessä olevien ionien jakaumaan siten, että sen läheisyydessä pinnan varaukselle vastakkaismerkkisten varausten määrä kasvaa ja varaukset järjestäytyvät uudelleen. Muodostuvaa varausjakamaa kutsutaan sähköiseksi kaksoiskerrokseksi. [3] Pintavarauksen ja sille vastakkaismerkkisten ionien jakautuminen pinnan läheisyydessä riippuvat liuenneiden suolojen luonteesta ja pitoisuudesta [2, p. 10].

Sähköinen kaksoiskerros voidaan karkeasti jakaa kahteen osaan. Pinnan lähelle muodostuu pinnan varaukselle vastakkaismerkkisistä ioneista tiivis kerros, joka liikkuu hiukkasen mukana sen liikkuesssa vesiliuoksessa. Kauemmaksi pinnasta muodostuu positiivisia ja negatiivisia ioneja sisältävä kerros, jossa ionit liikkuvat suhteellisen vapaasti. Sähköistä potentiaalia näiden kerrosten välissä kutsutaan zeta-potentiaaliksi (ζ). [4]

Zeta-potentiaalin suuruus vaikuttaa kolloidihiuukkasten ja muiden pintojen välisiin sähköstaattisiin vuorovaikutuksiin ja siten kolloidihiuukkasten stabiilisuuteen, pinnoille takertumiseen sekä saostumiseen. Zeta-potentiaalin itseisarvon ollessa suuri, hiukkasten välillä vaikuttaa sähköinen repulsiovoima ja hiukkaset ovat yleensä stabiileja eivätkä ne takerru toisiinsa ja saostu. Kun ζ -potentiaalin arvo on lähellä nollaa, hiukkaset ovat epästabiileja ja alkavat kiinnittyä toisiinsa sekä saostua. [4] Toisaalta hiukkaset voivat hakeutua pinnalle ja saostua siihen myös silloin, kun kolloidipartikkelit ja pinta ovat vastakkaismerkkisesti varautuneita [2, p. 149]. Zeta-potentiaalin suuruus ja etumerkki riippuvat hiukkasten luonteen ja pintavaruksen lisäksi ympäristön vesikemias-ta. Monilla oksidipinnoilla ne ovat voimakkaasti riippuvaisia liuoksen happamuudesta ja ionivahvuudesta [4].

Suurin osa sekundääripiirin olosuhteissa teräspinnoille muodostuvista kerrostumista on magnetiittia (Fe_3O_4) [5], joten sen käyttäytymisen ymmärtäminen voimallaitoksen olosuhteissa on tärkeää laitoksissa tapahtuvan korroosiotuotteiden muodostumisen ja saostumisen mallintamisessa sekä vähentämisessä. Magnetiitin ζ -potentiaalia on tutkittu jonkin verran huoneenlämpötilassa tai verrattain matalissa lämpötiloissa [6; 7; 8; 9; 10], mutta korkeammissa lämpötiloissa sille on esitetty vain muutamia tutkimustuloksia [1; 4; 11]. Suurin osa tehdyistä mittauksista on rajoittunut alle 70 - 80 °C:een lämpötiloihin, koska se on yleensä kaupallisten mittaussjärjestelmien maksimikäyttölämpötila [4].

Tässä diplomityössä perehdytään kolloidimuotoisten magnetiittipartikkelien saostumiseen vaikuttaviin tekijöihin ja ζ -potentiaalin mittaamiseen soveltuviin kokeellisiin menetelmiin. Lisäksi työssä mitataan kolloidisten magnetiittipartikkelien ζ -potentiaalia painevesilaitoksen sekundääripiiriä vastaavissa olosuhteissa. Työ liittyy WAPA (*Water Chemistry and Plant Operating Reliability*) -projektiin, jonka tavoitteena on kehittää mallit ydinvoimalaitoksen primääri- ja sekundääripiirien korroosiotuotteiden saostumiselle ja uudelleen liukenemiselle. Muuttujina malleissa ovat vesikemia, hydrodynaamiset olosuhteet ja terminen gradientti. Projekti on osa kansallista ydinvoimalaitosten turvallisuutta koskevaa SAFIR 2014 (*Safety of Nuclear Power Plants -Finnish National Research Programme*) -tutkimusohjelmaa.

2. TUTKIMUKSEN TAUSTA

Ydinvoima muodostaa tällä hetkellä ison osan maailman sähköntuotannosta, ja sen käyttö lisääntyy lähitulevaisuudessa. Uusien voimalaitosten rakentamisen lisäksi tavoitteena on pidentää olemassa olevien laitosten käyttöikää. Ydinvoimalaitoksissa, kuten muissakin lämpövoimalaitoksissa, korkeat lämpötilat ja paineet sekä suuret virtausnopeudet asettavat kuitenkin laitoksissa käytettyjen materiaalien kestävyydelle korkeita vaatimuksia. Yhden oleellisimmista voimalaitoksen käyttöikään ja turvallisuuteen liittyvistä haasteista muodostaa laitoksen metallisten rakenneosien korroosio ja sen mukanaan tuomat ongelmat.

Painevesilaitoksissa tapahtuvassa korroosiossa sekundääripiirin muodostuu kolloidimuodossa olevia hiukkasia, joiden aiheuttamia haittoja voidaan minimoida joko vähentämällä korroosiotuotteiden muodostumista tai ehkäisemällä niiden saostumista ja poistamalla ne kierrosta. Korroosiotuotteiden muodostumiseen sekä niiden saostumiseen voidaan vaikuttaa sekundääripiirin rakennemateriaalien valinnalla, veden puhdistuksella, voimalaitoksen operointimenetelmällä ja piirin vesikemialla. Vesikemian valinnassa on otettava huomioon sen toimiminen kaikissa sekundääripiirin osissa.

2.1. Ydinenergian käyttö Suomessa ja maailmalla

Ensimmäiset ydinvoimalaitokset otettiin käyttöön 1950-luvulla. Nykyään toiminnassa on yli 440 ydinvoimalaitosyksikköä 30 maassa, ja niiden sähköntuotanto oli vuonna 2010 yhteensä 2630 TWh, mikä vastasi 13,4 % maailman kokonaissähkötarpeesta. [12; 13] Tällä hetkellä yli 15 maassa tuotetaan ydinvoimalla vähintään 25 % valtion kokonaissähköntuotannosta. [14] Eniten ydinvoimaa käytetään Yhdysvalloissa, jossa sen osuus maan kokonaissähköntuotannosta vuonna 2010 oli 19,6 % eli 807,1 TWh. Euroopassa ydinvoimaa eniten käyttävä maa on Ranska, jossa ydinvoimalla tuotettu sähkö oli vuonna 2010 410,1 TWh vastaten 74,1 % maan kokonaissähköntuotannosta. [13] Ydinvoimaa käytetään jonkin verran myös laivojen ja sukellusveneiden energiatarpeen tyydyttämiseen. Tällä hetkellä laivojen ja sukellusveneiden käytössä on yhteensä 180 ydinreaktoria. [12]

Suomessa ydinvoimalla tuotettiin sähköä vuonna 2010 21,9 TWh, mikä vastasi 28,4 % Suomen sähköntuotannosta. Tällä hetkellä Suomessa toiminnassa olevia ydinvoimalaitosyksiköitä on yhteensä neljä kappaletta, joista kaksi sijaitsee Loviisassa ja kaksi Eurajoella Olkiluodossa. Fortum Power and Heat Oy:n omistamassa Loviisan voimalaitoksessa on kaksi painevesireaktoria, joiden kummankin nettosähköteho on 488 MW. Teollisuuden Voima Oyj:n omistamassa Olkiluodon voimalaitoksessa reaktorit puolestaan ovat kiehumisvesireaktoreita, jotka ovat kumpikin nettosähköteltoltaan 880

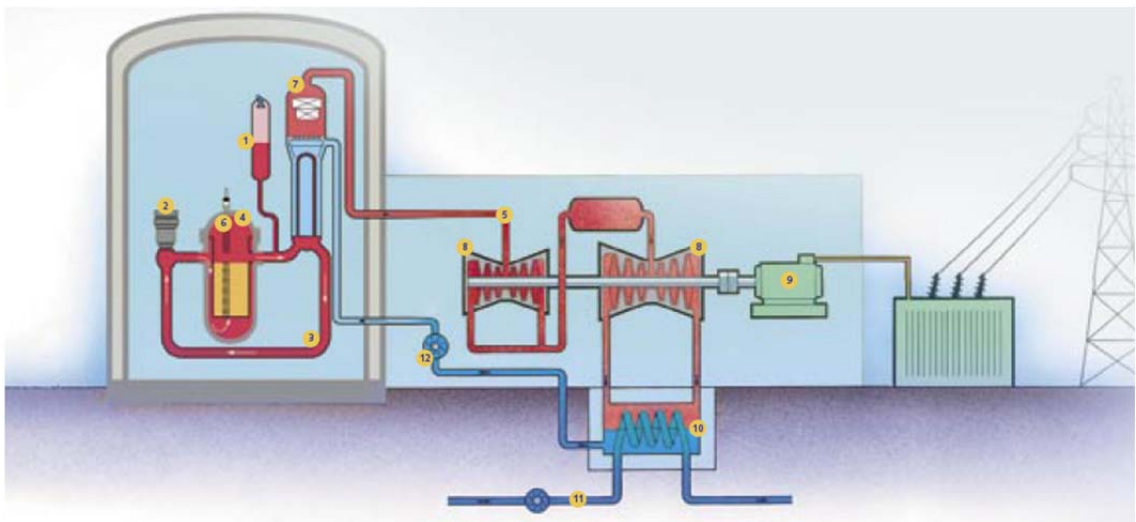
MW. Olkiluotoon on rakenteilla nettosähköteholtaan 1600 MW oleva kolmas reaktori, joka on tyypiltään painevesireaktori. [15] Lisäksi Espoossa sijaitsee tutkimuskäyttöön tarkoitettu vesijäähdytteinen avoallasreaktori, jonka lämpöteho on 250 kW. [16]

Ydinvoiman käytön uskotaan tulevaisuudessa lisääntyvän kasvavan energian tarpeen myötä. Sen avulla pyritään vähentämään riippuvuutta fossiilisista polttoaineista ja karsimaan niiden aiheuttamia päästöjä. Tällä hetkellä rakenteilla on yli 60 uutta ydinreaktoria ja 150 on suunnitteilla rakennettavaksi seuraavien 10 vuoden kuluessa. Alustavasti ehdotettuja reaktoreita on näiden lisäksi lukuisia. Eniten uutta ydinvoimaa lähitulevaisuudessa on suunnitteilla Aasiaan. Lisäksi vanhoja ydinreaktoreita uusitaan ja niiden kapasiteettia pyritään lisäämään. [17]

Suomessa on tällä hetkellä suunnitteilla kaksi uutta reaktoria, jotka ovat saaneet eduskunnan periaatepäätöksen ydinvoimalaitosyksikön rakentamisesta. [18] Nämä ovat neljäs Teollisuuden Voima Oyj:n reaktori Olkiluotoon ja uusi, Fennovoima Oy:n omistama voimalaitosyksikkö Pyhäjoelle. Olkiluodon neljäs reaktori tulee todennäköisesti olemaan nettosähköteholtaan 1450 - 1650 MW ja Pyhäjoen reaktori 1250 - 1650 MW. Kummankaan reaktorin tyyppiä ei ole vielä päätetty. [15]

2.2. Painevesilaitoksen toimintaperiaate

Ydinvoimalaitoksen toiminta perustuu atomien hallituilla fissioreaktioilla tuotetun lämpöenergian hyödyntämiseen sähköntuotannossa. Painevesilaitoksessa lämpöenergia siirretään suljetussa piirissä kiertävään paineistettuun veteen, jota käytetään vesihöyryn muodostamiseen. Vesihöyryn sisältämän energian avulla tuotetaan sähköä. Painevesilaitoksen toimintaperiaate on esitetty kuvassa 2.1.



Kuva 2.1. Painevesilaitoksen toimintaperiaate [19]

Kuvaan 2.1 on merkitty numeroiden avulla painevesilaitoksen tärkeimmät komponentit. Paineistin (1) pitää pääkiertopumppujen (2) avulla reaktori- eli primääripiirissä (3) kiertävää vettä korkeassa paineessa. Veden tehtävänä on luovuttaa reaktorin (4) tuottama

lämpö turbiini- eli sekundääripiirille (5) lämmönvaihtimessa (7), jota kutsutaan myös höyrystimeksi. Reaktorin tehon säätämiseen käytetään säätöelementtejä (6). Koska paine sekundääripiirissä on primääripiirin painetta paljon pienempi, vesi kiehuu höyrystimessä. Muodostunut vesihöyry pyörittää turpiinia (8), joka puolestaan pyörittää samalle akselille kytkettyä generaattoria (9) ja tuottaa siten sähköä. Turpiinista tuleva höyry jäähdytetään lauhduttimessa (10) lauhdeveden (11) avulla vedeksi, joka syötetään takaisin höyrystimeen syöttövesipumpulla (12). [19] Lauhdeveden sijaan jäähdyttämiseen voidaan käyttää myös lauhde- eli jäähdytystorneja, joiden toiminta perustuu veden höyrystyessä luovuttamaan lämpöön. [20]

Rakennemateriaalina sekundääripiirissä käytetään pääasiassa hiiliterästä. Höyrystimen putkistoissa käytetään esimerkiksi nikkeliä ja kromia sisältäviä Alloy 600-, Alloy 690- tai Alloy 800 -terästä tai austeniittistä terästä, johon myös on seostettu nikkeliä ja kromia. [21]

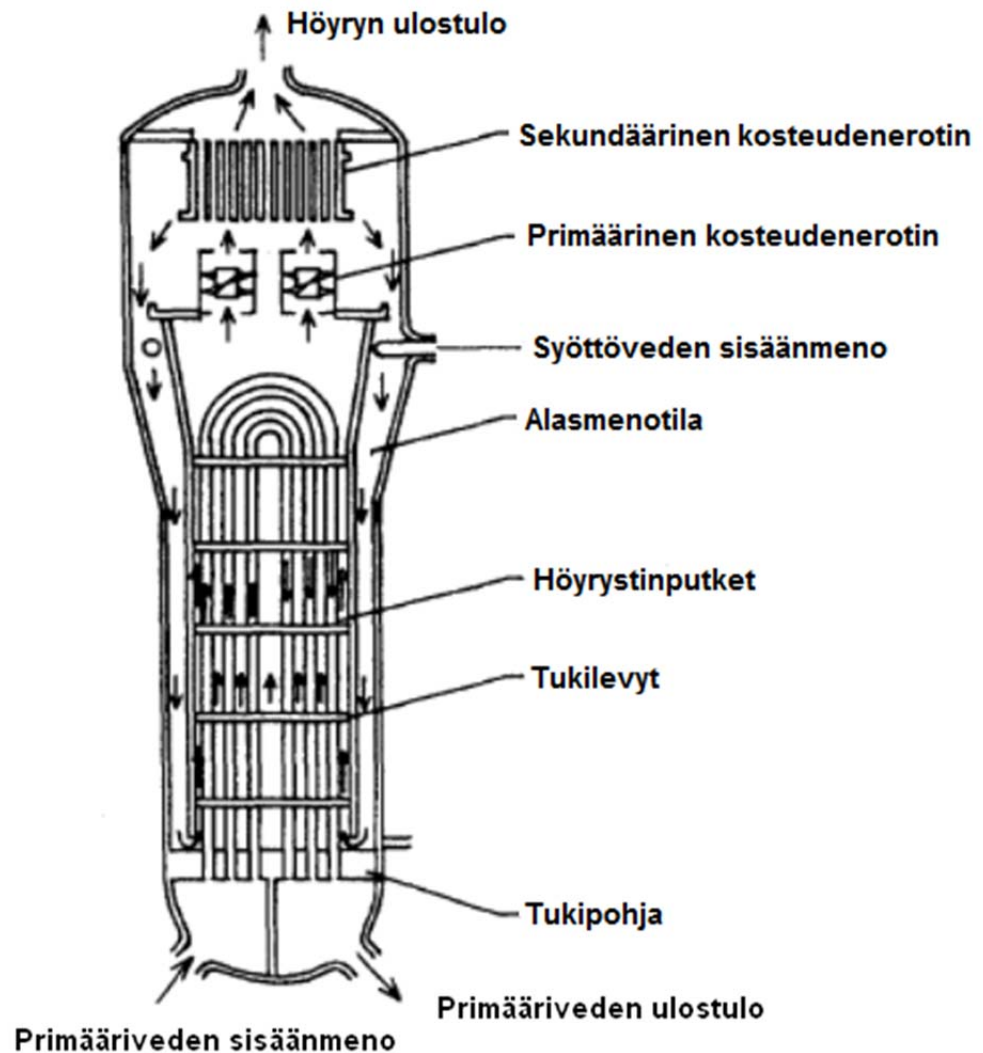
2.3. Korroosio painevesilaitoksen sekundääripiirissä

Kuten edellisestä luvusta käy ilmi, olosuhteet painevesilaitoksen sekundääripiirissä vaihtelevat huomattavasti vesi-höyrypiirin eri osien välillä. Esimerkiksi kanadalaisen, sähköteholtaan 728 MW olevan CANDU (*Canadian Deuterium Uranium Reactor*) -painevesireaktorin sekundääripiirissä kiertävän veden lämpötila vaihtelee lauhduttimen 33 °C:n lämpötilan ja höyrystimeen pumpattavan veden esilämmittimen 187 °C:n lämpötilan välillä. Höyrystimestä ulostulevan höyryn lämpötila puolestaan on 260 °C ja paine 4,7 MPa. Myös kemialliset olosuhteet riippuvat siitä, missä kohtaa piiriä niitä tarkastellaan. [22; 23]

Metalliosien korroosiota tapahtuu eri puolilla sekundääripiiriä erilaisissa kemiallisissa ja fysikaalisissa olosuhteissa. [22] Sen seurauksena vesi-höyrypiiriin pääsee korroosiotuotteita, joista 95 - 99 % arvioidaan olevan kolloidisia raudan oksideja ja hydroksideja. [24] Muodostuvien korroosiotuotteiden rakenne riippuu olosuhteista, mutta analysoitaessa voimalaitoksen sekundääripiirin korroosiotuotteita on havaittu, että suurin osa niistä on magnetiittia. [5] Korroosiotuotteet voivat saostua vesi-höyrypiirin sisäpinnoille sinne, missä ne ovat muodostuneet tai ne voivat kulkeutua virran mukana eteenpäin ja saostua piirin muihin osiin. Myös jo muodostuneet saostumat voivat irrota ja lähteä uudelleen virran mukana liikkeelle. [24] Kulkeutuessaan virran mukana kolloidipartikkelit voivat lisäksi adsorboida muita liuenneita yhdisteitä [1].

Virran mukana kulkeutuvien korroosiotuotteiden on havaittu kerääntyvän erityisesti höyrystimeen. Siellä korroosiotuotteet joko saostuvat niiden kantajana toimineen veden höyrystyessä tai ne säilyvät kolloidimuotoisina ja poistuvat höyrystimestä niin kutsutun ulospuhalluksen (*blow down*) mukana. Ulospuhalluksen tarkoituksena on yleensä höyrystimen pohjalla sijaitsevan ulostulon kautta poistaa kierrosta osa vedestä ja sen mukana osa korroosiotuotteista. Tyypillisesti ulospuhalluksen kautta höyrystimestä saadaan poistettua alle 10 % sinne tulevista korroosiotuotteista, joten suurin osa

höyrystimeen veden mukana kulkeutuvista korroosiotuotteista kerääntyy sinne, ellei niitä erikseen poisteta. [22] Kuvassa 2.2 on kaaviokuva höyrystimen rakenteesta.



Kuva 2.2. Höyrystimen rakenne [25]

Höyrystimessä korroosiotuotteet saostuvat erityisesti höyrystinputkien pinnoille ja höyrystimen tukirakenteisiin sekä tukipohjaan. Korroosiotuotteiden kerääntyminen höyrystimeen on johtanut monenlaisiin höyrystimen toimintaa haittaaviin ja materiaalien kestävyyttä koetteleviin ongelmiin. Tällaisia ongelmia ovat esimerkiksi primääripiiristä sekundääripiiriin tapahtuva lämmönsiirron heikkeneminen saostumien muodostuessa höyrystinputkien pinnoille ja paikallisen korroosion todennäköisyyden kasvaminen haihtumattomien ionisten epäpuhtauksien kerääntyessä saostumien alle tai höyrystinputkien sekä tukilevyjen välissä oleviin rakoihin. Saostumien kertyminen höyrystinputkien tukirakenteisiin saattaa myös aiheuttaa virtauksen heikkenemistä tukirakenteeseen rakennettujen virtauskanavien tukkeutuessa tai putkien värähtelyä, mikä voi johtaa materiaalien väsymiseen eli pitkäaikaisen vaihtuvan kuormituksen aiheuttamaan rakenneominaisuuksien heikkenemiseen. Lisäksi korroosiotuotteiden laskeutuminen höyrysti-

men tukipohjalle ja saostuman kovettuminen ajan myötä voivat aiheuttaa materiaalien vaurioitumista. [22]

Vähäinenkin raudan määrä höyrystimen syöttövedessä aiheuttaa merkittävää korroosiotuotteiden kerääntymistä höyrystimeen. Esimerkiksi CANDU-reaktorin sekundääripiirissä höyrystimeen kerääntyy vuosittain raudan korroosiotuotteita noin 35 - 70 kg syöttöveden rautapitoisuuden ollessa 0,75 - 1,5 µg/kg. Huoltokatkoksien jälkeen syöttöveden rautapitoisuus on yleensä tätä suurempi, jolloin korroosiotuotteita voi kerääntyä höyrystimeen vuodessa yli 100 kg. Korroosiotuotteiden määrän ollessa näin suuri, esiintyy höyrystimen toiminnassa ongelmia paljon sen suunniteltua käyttöikää aikaisemmin. [22]

2.4. Sekundääripiirissä tapahtuvan korroosion ennaltaehkäiseminen ja vähentäminen

Korroosio on sähkökemiallinen prosessi eli sen tapahtumiseksi vaaditaan varauksen siirtoa hapettavalta osalajilta pelkistyvälle osalajille. [26, p. 15] Elektroninsiirtoreaktioissa muodostuu reagoivien pintojen välille potentiaaliero, jota kutsutaan elektrodipotentiaaliksi. Absoluuttista elektrodipotentiaalia ei ole mahdollista mitata, joten potentiaali mitataan suhteessa vertailu- eli referenssielektrodina käytetyn elektrodin potentiaaliin. Yleensä referenssielektrodina käytetään standardivetyelektrodiksi (*Standard Hydrogen Electrode*, SHE) kutsuttua elektrodia. Siinä vety-ionien pelkistymiselle voidaan kirjoittaa reaktioyhtälö



jonka potentiaaliksi kaikissa lämpötiloissa on sovittu $E_{H^+/H_2}^0 = 0,000$ V. [26, p. 44 - 45; 27, s.55]

Elektrodipotentiaalien arvot tietyissä olosuhteissa saadaan laskettua Nernstin yhtälön avulla. Reaktioyhtälölle

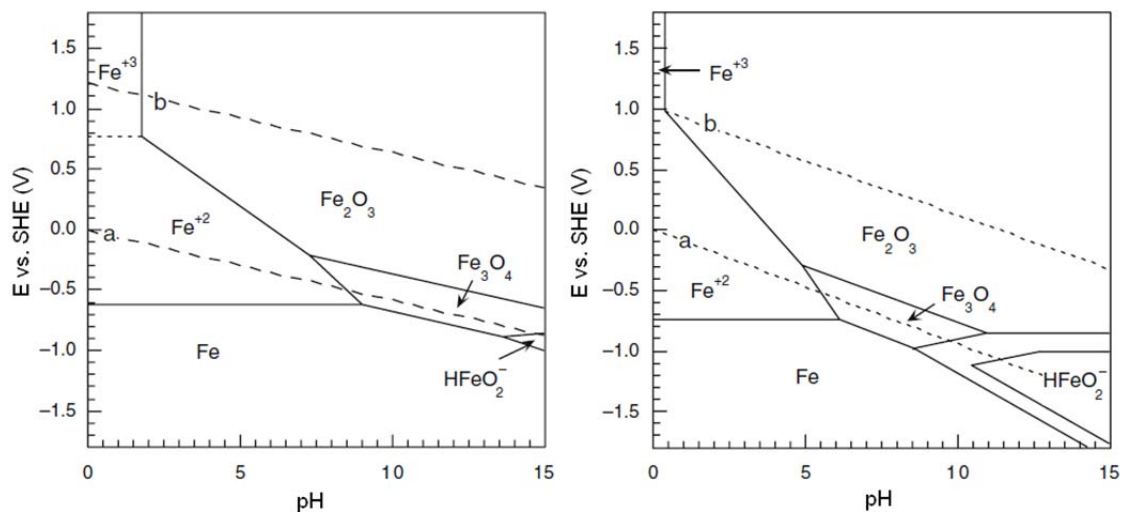


Nernstin yhtälö on seuraava:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_D^d a_E^e a_F^f}{a_A^a a_B^b a_C^c} \right), \quad (3)$$

missä E^0 on standardipotentiaali, R yleinen kaasuvakio, T lämpötila, n reaktiossa siirtyvien elektronien lukumäärä, F Faradayn vakio ja a reaktioon osallistuvien osalajien aktiivisuus. [27 s. 52] Standardipotentiaalilla tarkoitetaan standardiolosuhteissa eli sellaisissa olosuhteissa, joissa osalajien aktiivisuudet ovat 1, standardivetyelektrodia vastaan mitattuja potentiaalien arvoja. [27, s. 54]

Standardipotentiaaleja voidaan käyttää aineiden hapetus-pelkistystaipumuksen arvioimiseen, sillä mitä matalampi elektrodipotentiaali eli mitä negatiivisempi aineen pelkistymispotentiaali on, sitä todennäköisemmin aine hapettuu. [26, p. 75] Metallien korroosiossa hapettumiseen liittyy usein myös happo-emäsreaktioita. Hapetus-pelkistysreaktioihin liittyviä potentiaaleja ja happamuuden muutosta käytetäänkin hyödyksi korroosioireaktioiden termodynaamisessa tarkastelussa. Kulloinkin vallitsevissa olosuhteissa esiintyviä korroosiotuotteita voidaan arvioida esimerkiksi Pourbaix-diagrammiksi kutsutun kuvaajan avulla. Se on isoterminen tasapainodiagrammi, joka esittää elektrodipotentiaalin kuvaajaa metallin kanssa kosketuksissa olevan liuoksen happamuuden funktiona. Diagrammista käy ilmi vallitsevissa olosuhteissa esiintyvä termodynaamisesti stabiili osaslaji. Rajat alueiden välillä määräytyvät osaslajien sähkökemiallisten ja happo-emästatapainojen kautta. Toisaalta kuvaajasta saadaan tietoa siitä, miten potentiaalia ja/tai pH-arvoa tulisi muuttaa, jotta muodostuva reaktiotuote olisi jokin haluttu, esimerkiksi vesiliuoksissa passiivinen, yhdiste. Liuosten ionikonsentraatioksi valitaan Pourbaix-diagrammia piirrettäessä yleensä 10^{-6} mol/dm³. [27, s. 63] Kuvassa 2.3 on esitetty Pourbaix-diagrammit raudalle lämpötiloissa 25 °C ja 200 °C.



Kuva 2.3. Raudan Pourbaix-diagrammit lämpötilassa 25 °C (vasemmalla) ja lämpötilassa 200 °C (oikealla) [26, p. 113]

Pourbaix-diagrammin vaakasuorat viivat kuvaavat potentiaalista riippuvia, mutta happamuudesta riippumattomia tasapainoja. Pystysuorat viivat puolestaan esittävät happamuudesta riippuvia ja potentiaalista riippumattomia tasapainoja. [27, s. 63 - 64] Muuttamalla liuoksen happamuutta tai elektrodin potentiaalia, voidaan siis vaikuttaa siihen, mitä reaktiotuotteita muodostuu ja kumpaan suuntaan reaktiot tapahtuvat. Pourbaix-diagrammien potentiaalit on laskettu Nernstin yhtälöllä ja ne ilmoitetaan standardivetyelektrodia vastaan [26, pp. 96 - 101].

Kuvaan 2.3 symboleilla a ja b merkityt viivat kuvaavat veden hapetus-pelkistysreaktioita. Viivojen välisellä alueella esiintyvä vesi on stabiili. Symbolilla a

merkityllä viivalla happamissa olosuhteissa tapahtuva pelkistymisreaktio on reaktioyhtälön (1) mukainen vedyn pelkistyminen vedeksi ja emäksisissä olosuhteissa tapahtuva pelkistymisreaktio on



Viivan a alla pelkistynyt muoto eli vetykaasu on stabiili, ja viivan yläpuolella stabiili muoto on hapettunut muoto eli happamissa olosuhteissa protoni, H^+ ja emäksisissä olosuhteissa hydroksidi-ioni, OH^- . Symbolilla b merkityllä viivalla tapahtuu veden hapettuminen hapeksi ja vety-ioneiksi. Kun elektrodipotentiaali on tarpeeksi korkea, vesimolekyylit muodostavat happikaasua ja vety-ioneja seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti:

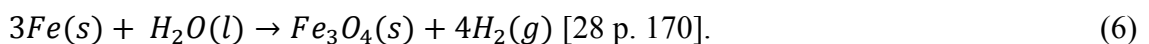


Viivan b alapuolella pelkistynyt muoto eli vesi on stabiili ja viivan yläpuolella stabiili muoto on hapettunut muoto eli happi. [26, pp. 101 - 103]

Hapetus-pelkistysreaktioissa muodostuvaan potentiaalieroon vaikuttaa muun muassa metallin luonne, vesiliuoksen kemiallinen luonne, metallin pinnalla oleva oksidikerros, metallin pinnalle adsorboituneet kaasut ja metallin pinnalla olevat mekaaniset jännitykset. [26, p. 70] Näin ollen myös metallien korroosion muodot ja nopeus riippuvat happamuuden lisäksi edellä mainituista tekijöistä. Sekundääripiirissä tapahtuvan korroosion mekanismeihin ja nopeuteen voidaan siis vaikuttaa rakennemateriaalien valinnalla. Sen lisäksi tarvitaan tehokasta syöttöveden puhdistusta, korroosiota vähentävää sekä ennaltaehkäisevää vesikemialla ja järkevää voimalaitoksen operointimenetelmää. [28, p. 167]

Vesi-höyrypiirin metalliosien korroosiota kiihdyttävät veteen liuenneet kiintoaineet, kaasut ja muut epäpuhtaudet pääsevät kiertoon esimerkiksi syöttöveden mukana, ilmakehästä tai vuotojen kautta muista prosesseista. [28, p. 136] Kiertoon syötettävä lisävesi puhdistetaan huolellisesti ennen sen päästämistä kiertoon esimerkiksi käyttämällä erilaisia suodattimia, ioninvaihtolaitteistoja, haihduttimia tai hyödyntämällä käänteisosmoosia. Lisäksi sille tehdään hapenpoisto. Myös turbiineilta tuleva lauhdutettu vesi voidaan puhdistaa ennen sen päästämistä uudelleen kiertoon. [28, pp. 138, 168]

Eräs keino korroosion vähentämiseksi on prosessi, jota kutsutaan *passivaatioksi*. Se on korroosioprosesseista ensimmäiseksi tapahtuva. Passivaatiossa puhtaan ja herkästi reagoivan metallipinnan päälle muodostuu oksidikerros, joka ei enää reagoi helposti. Kuumissa, hapettomissa ja emäksisissä olosuhteissa teräksen pinnalle muodostuu tiheä, passiivinen magnetiittikerros. Oksidikerroksen muodostuessa teräksen rauta hapettuu ja vesi pelkistyy vedyksi:

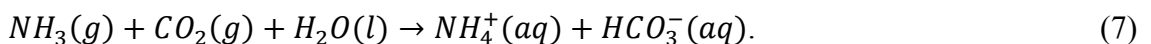


Ideaalitilanteessa edellä esitetty reaktio säätelee itse itseään eli kun magnetiittikerros on muodostunut, teräksen pinnan korroosio hidastuu huomattavasti. Jos olosuhteet muuttuvat, saattaa muodostuvasta magnetiittipinnasta tulla karkea ja huokoinen, jolloin metallipinnan korroosio voi jatkua oksidikerroksen alla. Magnetiitin pintaan voi myös tietyissä olosuhteissa muodostua useampia erilaisia kerroksia, kun kolloidimuodossa olevat rautaoksidit saostuvat sen pintaan. Kestääkseen sekundääripiirissä vallitsevia olosuhteita, piirin sisäpinnat tarvitsevat sileän, kovan ja tiukasti pintaan kiinnittyvän magnetiittikerroksen suojakseen. [28, pp. 170 - 171]

Metalliosien korroosion hidastamiseksi olosuhteet kaikkialla sekundääripiirissä pyritään pitämään hapettomina. Tämä pyritään saavuttamaan lisäämällä kiertoon kemikaaleja, joiden tarkoitus on reagoida syöttövedelle tehdyssä hapenpoistossa veteen jääneen jäännöshapen kanssa. Korroosion pienentämiseksi kemikaalien tulee myös pitää piirissä kiertävän veden ja höyryn pH-arvo korkeana. Lisäksi kiertoon lisättävien kemikaalien tarkoituksena on pitää sekundääripiirin olosuhteet sellaisina, että piirin metalliosien passivaatio on mahdollinen ja suojata muodostunutta magnetiittikalvoa. [28, p. 150; 29]

Höyryn ja höyrystimeen syötettävän veden happamuuden säädössä voidaan käyttää esimerkiksi ammoniakia (NH_3), hydratsiinia (N_2H_4) tai erilaisia orgaanisia amiineja, kuten morfoliinia ($\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$), etanoliamiinia ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$) tai dimetyyliamiinia ($\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$). [21; 29] Kemikaalien tulee olla haihtuvia, jotta ne eivät keräänny lämmönsiirtopinnoille tai turbiineihin. Yhdisteiden jakaantumiskertoimen avulla voidaan arvioida sitä, kuinka suuri osuus annostellusta kemikaalista siirtyy veden mukana höyrystimestä nesteestä höyryfaasiin ja lauhduttimessa takaisin nestefaasiin. Jakaantumiskertoimen ollessa yksi, yhdiste jakautuu tasaisesti vesi- ja höyryfaaseihin. Jakaantumiskerroin riippuu jonkin verran paineesta ja lämpötilasta. Esimerkiksi 6,5 MPa:n paineessa jakaantumiskerroin ammoniakille on 3,57 ja morfoliinille 1,2. [29]

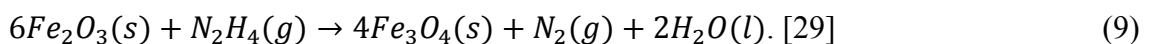
Ammoniakki hajoaa vedessä seuraavan reaktioyhtälöiden mukaisesti:



Ammoniakki reagoi siis veden ja hiilidioksidin kanssa muodostaen ammonium- ja vetykarbonaatti-ioneja. Hydratsiinia käytetään hapenpoistokemikaalina, mutta se nostaa myös veden pH-arvoa, sillä se hajoaa korkeassa paineessa ammoniakiksi. Hydratsiini reagoi hapen kanssa seuraavien reaktioyhtälöiden mukaisesti:



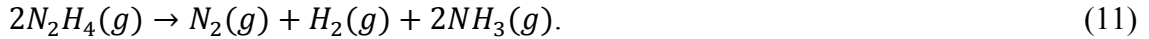
ja



Kun paine nousee yli 5 MPa:n, alkaa hydratsiini hajota ammoniakiksi, mitä kuvaa seuraavat reaktioyhtälöt:



ja



Myös osa amiineista toimii hapenpoistokemikaaleina ja hajoaa ammoniakiksi nostaen veden pH-arvoa. [29]

Mikäli sekundääripiirin olosuhteet muuttuvat sellaisiksi, että passiivinen magnetiittikerros vaurioituu, kasvaa korroosion nopeus sekundääripiirissä, ja tällöin ilmenee usein myös virtauksen kiihdyttämää korroosiota (*flow accelerated corrosion*, FAC). Sen on havaittu olevan yleisin höyrystimeen kulkeutuvien korroosiotuotteiden lähde. [21] Virtauksen aiheuttaman korroosion vähentämiseksi tulisi pH-arvon olla sekundääripiirin hiiliteräsputkistoissa yli neutraalin pH-arvon kaikkialla sekundääripiirissä. Maailman suurimpiin sähköntuottajiin kuuluva ranskalainen energiayhtiö Electricite de France, EdF, on asettanut kriteerin, jonka mukaan pH-arvon tulee olla vähintään 6,8 lämpötilan ollessa 175 °C. Tämä vastaa tietyssä lämpötilassa olevan pH-arvon pitämistä vähintään 1,1 pH-yksikköä korkeammalla kuin neutraalin veden pH kyseisessä lämpötilassa. [22] Esimerkiksi ammoniakille ja morfoliinille eri kohdissa CANDU-laitoksen sekundääripiiriä lasketut pH-arvot suhteutettuna neutraalin veden pH-arvoon kyseisessä lämpötilassa nähdään taulukosta 2.1. Arvot on laskettu Multeq High-Temperature Chemistry Calculator -ohjelmalla.

Taulukko 2.1. Eri osissa sekundääripiiriä ammoniakille ja morfoliinille lasketut ΔpH -arvot verrattuna neutraalin veden pH-arvoon (alin rivi)

	Lauhdutin (33 °C)	Korkeapaine- esilämmitin (170 °C)	Höyrystin (260 °C)	Kosteudenerotin (165 °C)
Ammoniakki	2,35	0,95	0,44	0,98
Morfoliini	2,35	1,17	0,71	1,2
Neutraali pH	6,81	5,73	5,60	5,75

Kuten taulukosta 2.1 havaitaan, ammoniakki ja morfoliini dissosioituvat eri tavoin lämpötilan noustessa ja näin ollen niillä säädetyt pH-arvot suhteessa neutraalin veden pH-arvoon ovat erilaiset eri lämpötiloissa. Taulukon mukaan ammoniakkia happamuuden säätöön käyttämällä saavutetaan EdF:n kriteeri ainoastaan lauhduttimessa, mutta morfoliinilla se saavutetaan myös korkeapaine-esilämmittimessä ja kosteudenerottimessa. Höyrystimestä kriteeriä ei saavuteta kumpaakaan yhdistettä käyttämällä.

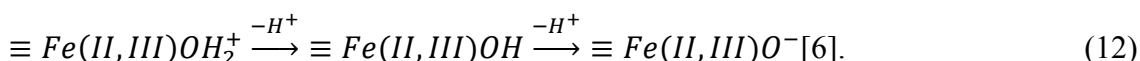
Korroosion ja korroosiotuotteiden muodostumisen ennaltaehkäisemisen lisäksi korroosion aiheuttamia ongelmia sekundääripiirissä voidaan vähentää vesikemian avulla vaikuttamalla kolloidisten korroosiotuotteiden saostumiseen pinnoille. Korroosiotuotteiden poistaminen sekundääripiiristä on mahdollista höyrystimen ulospuhalluksen mukana, jos ne kulkeutuvat kolloidimuodossa höyrystimeen eivätkä saostu siellä. [22] Kolloidisten hiukkasten saostumisen todennäköisyys riippuu niiden pinnan ominaisuuksista ja erityisesti sähköstaattisista vuorovaikutuksista pintojen välillä. Ne määräävät hiukkasten välisen vuorovaikutuksen suuruuden, yhteen takertumisen todennäköisyyden ja loppujen lopuksi laskeutumis- ja tarttumistodennäköisyyden vesipiirin pinnoille. [4] Kolloidipartikkelien pintavaraukseen vaikuttaa vesiliuoksen happamuus, liuenneiden osalajien luonne ja pitoisuus sekä saostuvien partikkelien ja seinämän kemialliset ominaisuudet. [1]

Veden happamuuden säätöön käytettyjen kemikaalien on havaittu vaikuttavan korroosiotuotteiden saostumiseen sekundääripiirin metallipinnoille. Esimerkiksi tietyillä amiineilla tai niiden sekoituksilla on havaittu olevan saostumisnopeutta alentava vaikutus. Siten ne vaikuttavat myös ulospuhalluksen tehokkuuteen ja hiukkasten poistumiseen piiristä. [22]

3. SÄHKÖINEN KAKSOISKERROS

Kahden eri faasin ollessa kosketuksissa toistensa kanssa muodostuu faasien välille yleensä sähköinen potentiaaliero, sillä varaus jakautuu usein epätasaisesti faasien välille. Kiinteiden aineiden ja vesiliuoksen välillä varauksen jakautumiseen vaikuttavia tekijöitä ovat esimerkiksi faasien väliset erot ionien affiniteetissa, pinnalla olevien kemiallisten ryhmien ionisaatio ja tiettyjen ionien fyysinen rajoittuminen tiettyyn faasiin. [2, p. 11]

Kolloidisten metallioksidihiuksien pintaan muodostuu vesiympäristössä nettovaraus partikkelin pintaan sitoutuvien hydroksidi-ionien ja niiden dissosiaation vuoksi. [30] Magnetiittipartikkelin pinnalla happamuuden funktiona tapahtuvia reaktioita voidaan kuvata seuraavilla reaktioyhtälöillä:



Edellä esitetyt reaktioyhtälöt kuvaavat vasemmalta oikealle siirryttäessä protonin irtoamista pinnasta. Se, kuinka pitkälle nämä dissosiaatioreaktiot etenevät, riippuu reaktioiden tasapainovakioiden arvoista ja liuoksen happamuudesta. Kun pH kasvaa, kasvaa myös pinnan taipumus luovuttaa protoneja ja pinnan nettovaraus muuttuu negatiivisemmaksi. [2, p. 12] Oksidipartikkelin pinnan varaus riippuu siis voimakkaasti liuoksen happamuudesta. Pintavaraukseen voivat liuoksen happamuuden lisäksi vaikuttaa myös liuoksessa mahdollisesti olevat muut ionit, mikäli ne adsorboituvat partikkelin pinnalle [2, p. 13].

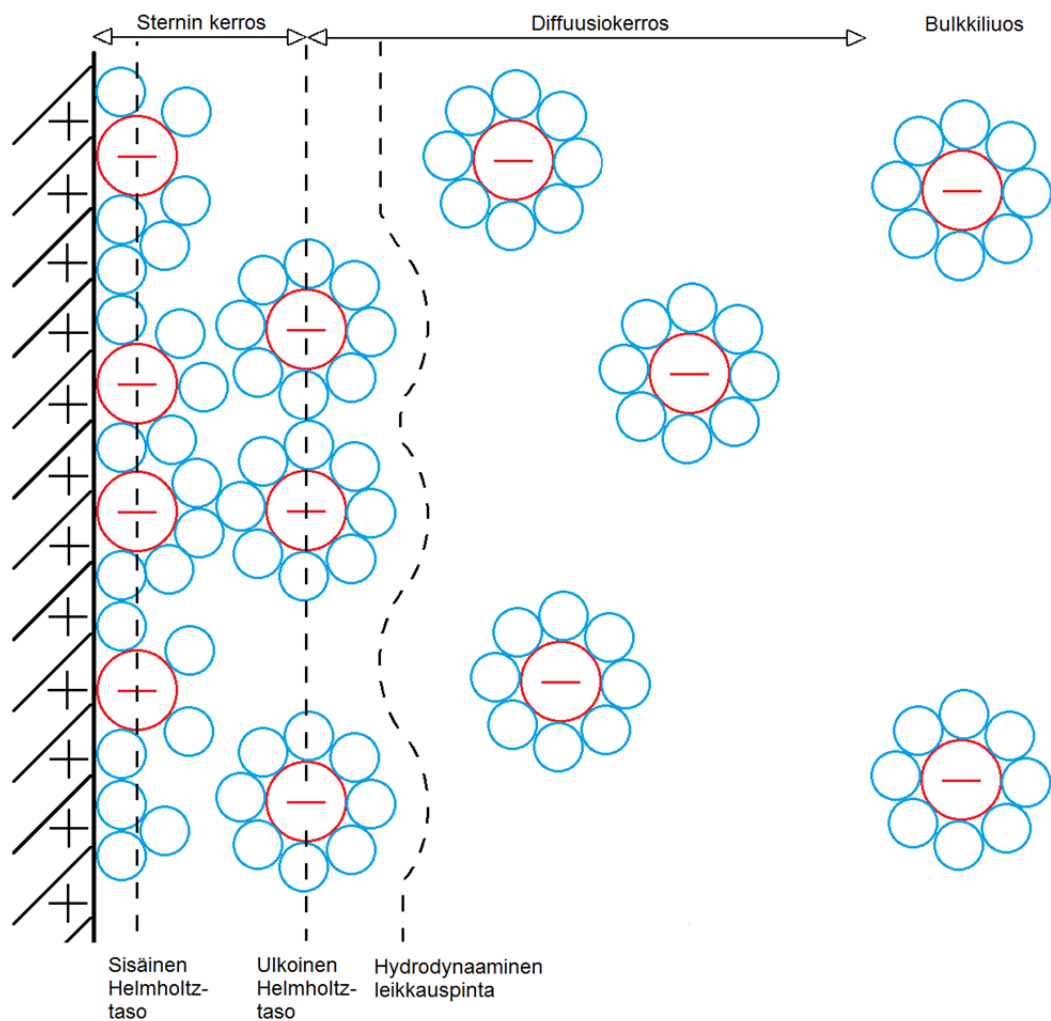
Elektrolyyttiliuoksessa varatun hiukkasen ympärille muodostuu vastakkaismerkkisten ionien jakauma, joka pyrkii tasapainottamaan pinnan varauksen [2, p. 10]. Tämä jakauma ei kuitenkaan ole tasainen, sillä pinnan varaus vaikuttaa siihen siten, että pinnan läheisyydessä vastakkaismerkkisten varausten määrä kasvaa ja varaukset järjestäytyvät uudelleen. Aluetta, jolla varaukset sijaitsevat, kutsutaan *sähköiseksi kaksoiskerrokseksi* (*electrical double layer, EDL*) [2, p. 10]. Sähköisen kaksoiskerroksen käsitettä käytetään siis kuvaamaan pinnan sähköistä tilaa [3].

3.1. Sähköisen kaksoiskerroksen mallintaminen

Yksinkertaisimmillaan sähköisen kaksoiskerroksen ajatellaan muodostuvan kahdesta kerroksesta, joista ensimmäinen koostuu pintaan kiinteästi liittyvästä varauksesta, *pintavarauksesta*, ja toinen muodostuu varauksesta, joka on jakautunut löyhemmin pinnan yhteydessä olevaan liuokseen. Jälkimmäiseksi mainittu kerros sisältää ylimäärin ioneja, joiden varaus on vastakkaismerkkinen pintavaraukseen nähden. [3]

Usein sähköistä kaksoiskerrosta kuvataan kahden kerroksen sijaan kuitenkin hieman tarkemmin. Tällöin kaksoiskerroksen alueella liuoksen ajatellaan koostuvan

useista erilaisista kerroksista, joiden rakenne riippuu alueella olevien ionien ja molekyylien koosta, sähköstaattisista voimista, sekoitusentropiasta sekä lämpöliikkeestä [27, s. 69 - 70]. Varautuneen pinnan ja sen läheisyydessä olevien hydratoituneiden vastakkaismerkkisten ionien välistä aluetta kutsutaan *Sternin kerrokseksi*, joka jaetaan usein vielä kahteen osaan: *sisäiseen Helmholtz-kerrokseen* (*inner Helmholtz layer*) ja *ulkoiseen Helmholtz-kerrokseen* (*outer Helmholtz layer*). [3] Koska Sternin kerroksessa olevien ionien varaus ei lämpöliikkeen vuoksi riitä täysin neutraloimaan pinnan varausta, pinnan läheisyyteen muodostuu Sternin kerroksesta perusliuokseen ulottuva *diffuusiokerros* [31]. Se sisältää ylimäärin pinnan varaukseen nähden vastakkaismerkkisiä ioneja [3]. Sähköinen kaksoiskerros positiivisesti varautuneella pinnalla on esitetty yksinkertaistettuna kuvassa 3.1.



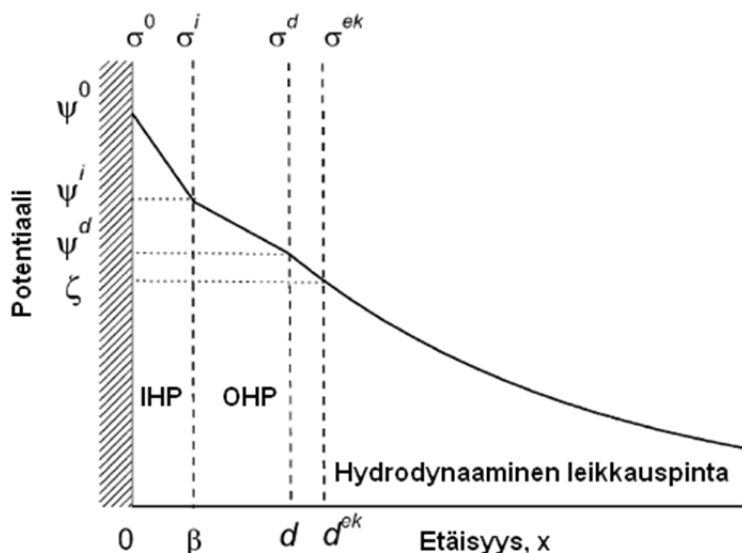
Kuva 3.1. Sähköinen kaksoiskerros positiivisesti varautuneella pinnalla

Kuvaan 3.1 on merkitty positiivisesti varautuneen pinnan lisäksi solvatoituneita negatiivisia ioneja liuoksessa ja liuotinmolekyylejä sekä negatiivisia ioneja pinnalla. Sisäinen Helmholtz-kerros koostuu pintaan spesifisesti adsorboituneista molekyyleistä ja ioneis-

ta. Spesifiseen adsorptioon vaikuttavia tekijöitä ovat sähköstaattiset voimat ja kemialliset vuorovaikutukset pinnan sekä adsorboituvan osalajin välillä. [27, s. 69 - 70] Kuten kuvaan 3.1 on merkitty, sisäisen Helmholtz-kerroksen ajatellaan sijaitsevan pinnan ja siihen adsorboituneiden osalajien sähköisen keskipisteen kautta kulkevan sisäisen *Helmholtz-tason* (*inner Helmholtz plane*, IHP) välissä. Ulkoinen Helmholtz-kerros puolestaan sijaitsee sisäisen Helmholtz-tason ja *ulkoisen Helmholtz-tason* (*outer Helmholtz plane*, OHP) välissä. Ulkoisen Helmholtz-tason ajatellaan kulkevan rajapintaa lähimpänä olevien solvatoituneiden ionien varauskeskipisteen kautta. Nämä ionit ovat adsorboituneet pintaan ei-spesifisesti eli ne ovat sitoutuneet ainoastaan pitkän kantaman sähköstaattisilla voimilla, joten niiden vuorovaikutus pinnan kanssa ei periaatteessa riipu pinnan tai ionien kemiallisista ominaisuuksista. [3; 27, s. 69 - 70]

Ulkoista Helmholtz-kerrosta seuraavaa kerrosta kutsutaan diffuusio-, Gouy- tai Gouy-Chapman-kerrokseksi [3]. Siinä osalajit ovat järjestäytyneet lämpöliikkeen ja rajapinnalta etäännyttäessä heikkenevän sähköstaattisen voiman mukaan, minkä vuoksi diffuusiokerroksen ja perusliuoksen välillä ei ole selvää rajaa. Diffuusiokerroksen paksuuteen vaikuttaa liuoksen ionivahvuus ja se on suuruusluokaltaan 10 - 100 μm . [27, s. 69 - 70]

Edellä esitetyn mallin mukaan nettovaraustiheys ja potentiaali laskevat Sternin kerroksessa lineaarisesti ja diffuusiokerroksessa eksponentiaalisesti etäisyyden funktiona, kunnes ne saavuttavat perusliuosta vastaavat arvot kaukana pinnasta. [3] Kuvassa 3.2 on esitetty positiivisesti varautuneen pinnan sähköisen kaksoiskerroksen varaus- ja potentiaalijakaumat pinnan etäisyyden funktiona.



Kuva 3.2. Varaustiheys- ja potentiaalijakaumat pinnan etäisyyden funktiona positiivisesti varautuneella pinnalla [3]

Kuvassa 3.2 pinnan sähköistä potentiaalia on merkitty symbolilla ψ^0 ja varausiheyttä pinnassa symbolilla σ^0 . Sisäinen Helmholtz-taso on pinnasta etäisyydellä β ($0 \leq \beta \leq d$) ja

diffuusiokerroksen katsotaan alkavan etäisyydeltä $x = d$ eli etäisyydeltä, johon ulkoinen Helmholtz-kerros loppuu. Varaustiheyksiä sisäisellä ja ulkoisella Helmholtz-tasolla on kuvassa 3.2 merkitty symboleilla σ^i sekä σ^d , ja potentiaaleja vastaavasti symboleilla ψ^i sekä ψ^d . Potentiaalit määritellään yleensä bulkkiliuoksen potentiaaliin suhteutettuna. [3]

3.2. Zeta-potentiaali

Käytännössä on havaittu, että varautuneiden kiinteiden aineiden pintoihin kiinnittyy yleensä ohut liuoskerros. Tätä kerrosta sanotaan hydrodynaamisesti pysyväksi kerrokseksi. Se ulottuu pinnasta etäisyydelle $x = d^{ek}$ (kuva 3.2), jota kutsutaan *hydrodynaamiseksi leikkauspinnaksi* (*slip plane, shear plane*). Pinnasta etäisyydellä $x < d^{ek}$ sijaitsee siis pysyvä kerros, jossa ei esiinny hydrodynaamisia virtauksia. Kerros voi kuitenkin olla sähköä johtava. Esimerkiksi, jos hiukkanen on muodoltaan r -säteinen pallo, sen on havaittu käyttäytyvän hydrodynaamisesti kuin hiukkanen, jonka säde on $r + d^{ek}$. [3] Käytännössä hydrodynaaminen leikkauspinta voi ulottua jopa 0,5 nm:n etäisyydelle hiukkasen pinnasta [2, p. 59]. Potentiaalia tasolla, jolla liukuma bulkkiliuokseen tapahtuu, kutsutaan *elektrokineettiseksi potentiaaliksi* tai *ζ-potentiaaliksi*. Varaustiheyttä tällä tasolla merkitään symbolilla σ^{ek} . [3]

Käytännössä ζ-potentiaali on suuruudeltaan yhtä suuri tai pienempi kuin diffuusiokerroksen potentiaali. Jälkimmäisessä tapauksessa ζ-potentiaalin ja ψ^d :n välinen ero on liuoksen ionivahvuuden funktio. Pienillä ionivahvuuksilla potentiaalin aleneminen etäisyyden funktiona on pieni ja ζ-potentiaali on lähes samansuuruinen diffuusiokerroksen potentiaaliin verrattuna. Liuoksen ionivahvuuden ollessa suuri potentiaali alenee nopeammin, jolloin ζ-potentiaali on suuruudeltaan pienempi kuin diffuusiokerroksen potentiaali. Vastaava päättely pätee myös elektrokineettiselle ja diffuusille varaukselle. [3]

Zeta-potentiaalin suuruus vaikuttaa kolloidihiuksien ja muiden pintojen välisiin sähköstaattisiin vuorovaikutuksiin ja siten kolloidihiuksien stabiilisuuteen ja pinnoille saostumiseen. Kolloidihiuksien ollessa suuri, jolloin hiukkasten välillä vaikuttaa sähköinen repulsiovoima eivätkä ne esimerkiksi helposti takerru toisiinsa. Kun ζ-potentiaali lähestyy nollaa, hiukkasten stabiilisuus pienenee ja ne alkavat kiinnittyä toisiinsa sekä saostua. [4] Toisaalta hiukkaset voivat hakeutua pinnalle ja saostua siihen myös silloin, kun kolloidipartikkelien ja pinnan ζ-potentiaalit ovat vastakkaismerkkiset [2, p. 149].

Zeta-potentiaalin suuruus ja etumerkki riippuvat hiukkasten pintavarauksen ja luonteen lisäksi ympäristön vesikemiasta. Zeta-potentiaali voidaan määrittellä täysin pinnan luonteen, pinnan varauksen, liuoksen elektrolyyttikonsentraation ja elektrolyyttien sekä liuottimen luonteen avulla. [3] Monilla oksidipinnoilla ζ-potentiaali riippuu voimakkaasti liuoksen happamuudesta ja ionivahvuudesta. [4]

3.3. Isoelektrinen piste ja nollavaraus-pH

Nollavaraus-pH (*point of zero charge, pH_{pzc}*) tarkoittaa sitä pH-arvoa, jolla pinnan nettovaraus on nolla [32, p. 199]. Nollavaraus-pH saavutetaan siis silloin, kun pintaan sitoutuneiden positiivisten ja negatiivisten osalajien varaukset kumoavat toisensa. [1] Koska varaus metallioksidien pinnoilla aiheutuu vesiliuoksessa pääasiassa hiukkasen pinnalla tapahtuvista protonaatio- ja deprotonaatioreaktioista, voidaan oksidipintojen nollavaraus-pH määrittää pH-titrauksella [2, p. 12].

Isoelektriseksi pisteeksi (*isoelectric point, pH_{iep}*) puolestaan kutsutaan pH-arvoa, jolla ζ -potentiaali on nolla. Se määritetään mittaamalla ζ -potentiaali pH:n funktiona. [32, p. 199] Ideaalitapauksessa pH_{iep} ja pH_{pzc} vastaavat samaa pH-arvoa. Käytännössä ne voivat kuitenkin olla toisistaan poikkeavat, jos pintaan on adsorboitunut epäpuhtauksia, pinta on ennen pH-titrauksen aloittamista ollut varautunut tai titrauksen aikana tapahtuu protoneja kuluttavia reaktioita, kuten metallioksidin liukenemista [1].

4. ZETA-POTENTIAALIN MITTAAMISEEN SOVELTUVIA MENETELMIÄ

Koska yksittäisiä hiukkasia ei voida suoraan liittää ulkoiseen virtapiiriin, niiden pinnan sähköistä potentiaalia ei voida muuttaa ulkoisen sähkökentän avulla eikä pinnan potentiaalin suora mittaaminen ole mahdollista. Pinnan sähköisistä ominaisuuksista, kuten ζ -potentiaalista, saadaan kuitenkin tasapainotilassa ja isotermisissä olosuhteissa tietoa sähkökineettisten ilmiöiden avulla. Sähkökineettisillä ilmiöillä tarkoitetaan ilmiöitä, jotka esiintyvät varatun pinnan ja sitä ympäröivän liuoksen liikkeessa tangentiaalisesti toisiinsa nähden. [3]

Esimerkkejä sähkökineettisistä ilmiöistä ovat *elektro-osmoosi*, *elektroforeesi*, *sedimentaatiopotentiaali* ja *streaming-virta* sekä *-potentiaali*. [3] Ilmiöiden hyödyntäminen pinnan sähköisten ominaisuuksien tutkimuksessa perustuu diffuusiokerroksen ja kiinteiden pintojen väliseen varauseroon. Näiden liikkeessa toistensa suhteen, muodostuu potentiaaliero. Vastaavasti ulkoisen sähkökentän avulla voidaan aiheuttaa edellä mainittujen liikettä toistensa suhteen. [32, p. 198] Muodostuneen potentiaalieron tai liikkeen mittaamiseen on olemassa erilaisia tekniikoita.

4.1. Elektro-osmoosiin perustuva menetelmä

Elektro-osmoosilla tarkoitetaan ulkoisen sähkökentän aiheuttamaa nesteen liikettä paikallaan olevan pinnan, kuten huokoisen tulpan, kapillaarin tai kalvon, läpi. Ulkoinen sähkökentän aiheuttama voima saa pinnan ympärillä olevan diffuusiokerroksen liikkumaan, mikä puolestaan johtaa bulkki-liuoksen liikkeeseen. Nesteen nopeutta kaukana varatusta pinnasta kutsutaan *elektro-osmoottiseksi nopeudeksi*, v_{eo} . Yleensä elektro-osmoosiin perustuvassa menetelmässä mitataan kappaleen läpi virranneen nesteen *tilavuusvirran suhdetta sähkökentän suuruuteen*, $Q_{eo,E}$ ($\text{m}^4 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$), tai *sähkövirtaan*, $Q_{eo,I}$ ($\text{m}^3 \text{C}^{-1}$). [3]

Zeta-potentiaali voidaan laskea Smoluchowskin teorian perusteella, kun pinnan sähkönjohtavuus on pieni ja hiukkasten tai huokosten paikallinen kaarevuussäde, r , on hyvin paljon suurempi kuin Debyen pituus, κ^{-1} , eli, kun seuraava ehto on voimassa

$$\kappa r \gg 1, \quad (13)$$

missä κ määritellään seuraavasti

$$\kappa = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^N e^2 z_i^2 n_i}{\epsilon_r \epsilon_0 kT} \right\}^{1/2}, \quad (14)$$

missä e on alkeisvaraus, z_i ionin i varausluku ja n_i vastaavasti ionin i lukumääräkonsentraatio (liuoksessa on yhteensä N kappaletta ionisia osaslajeja), ε_r elektrolyyttiliuoksen suhteellinen permittiivisyys, ε_0 tyhjiön permittiivisyys, k Boltzmannin vakio sekä T lämpötila. [3]

Ehdon (13) ollessa voimassa, varattu pinta on tasainen tai sähköinen kaksoiskerros on hyvin ohut hiukkasen säteeseen verrattuna, jolloin kaarevaa pintaa voidaan tarkastella tasaisena tutkittaessa mitä tahansa pientä osaa sähköisestä kaksoiskerroksesta. Tällöin elektro-osmoottinen nopeus saadaan lausekkeesta

$$v_{eo} = -\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{\eta} E, \quad (15)$$

missä η on nesteen dynaaminen viskositeetti ja E ulkoisen sähkökentän voimakkuus. Yhtälöä (15) kutsutaan *Smoluchowskin yhtälöksi elektro-osmoottiselle nopeudelle*. Siitä voidaan edelleen johtaa nesteen elektro-osmoottinen tilavuusvirta sähkövirran suhteen:

$$Q_{eol} = \frac{Q_{eo}}{I} = -\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{\eta K_L}, \quad (16)$$

missä K_L on liuoksen sähkönjohtavuus ja I sähkövirta. [3]

4.2. Elektroforeesiin perustuva menetelmä

Elektroforeesilla tarkoitetaan ulkoisessa sähkökentässä tapahtuvaa varattujen kolloidipartikkelien liikettä niitä ympäröivään nesteeseen nähden. Se on siis elektro-osmoosille käänteinen ilmiö. *Elektroforeettiseksi nopeudeksi*, v_e , kutsutaan hiukkasten nopeutta elektroforeesissa ja *elektroforeettisella liikkuvuudella*, u_e ($\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$), tarkoitetaan elektroforeettisen nopeuden suhdetta ulkoisen sähkökentän voimakkuuteen. Liikkuvuus määritellään positiiviseksi, jos hiukkaset liikkuvat alhaisemman potentiaalin suuntaan ja negatiiviseksi, jos ne liikkuvat korkeamman potentiaalin suuntaan. [3]

Elektroforeettinen nopeus lasketaan siitä ajasta, mikä hiukkaselta kuluu tietyn matkan kulkemiseen. [33, p. 224] ζ -potentiaali voidaan laskea vastaavalla tavalla kuin elektro-osmoosin tapauksessa, koska sekä elektro-osmoosissa että elektroforeesissa ulkoisen sähkökentän avulla saadaan aikaan nesteen ja pinnan suhteellista liikettä toisiinsa nähden. Elektroforeettinen nopeus saadaan vaihtamalla etumerkki lausekkeesta (15):

$$v_e = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{\eta} E, \quad (17)$$

jolloin elektroforeettinen liikkuvuus on

$$u_e = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{\eta}. \quad (18)$$

Yhtälö (18) tunnetaan nimellä *Helmholtz-Smoluchowskin yhtälö elektroforeesille*. [3]

Käytännössä kolloidipartikkelien elektroforeettista liikettä voidaan tutkia esimerkiksi visuaalisesti mikroskoopin avulla. Tällöin mittaus voidaan suorittaa esimerkiksi vaakatasoon asennetussa lasisessa putkessa, jonka toisessa päässä on liuoksen sisäänmeno ja toisessa ulostulo, ja putken molemmissa päissä elektrodit sähkökentän aikaansaamiseksi. Hiukkasten nopeutta tarkastellaan putkessa olevan optisen ikkunan avulla. [33, p. 224] Osa elektroforeesiin perustuvista mittausjärjestelmistä hyödyntää kolloidihiuksien elektroforeettisen liikkuvuuden tutkimiseen valon siroamista partikkeleista. [3]

4.3. Sedimentaatiopotentiaaliin perustuva menetelmä

Sedimentaatiopotentiaaliksi, U_{sed} , kutsutaan kahden identtisen, toisistaan korkeudelle l asetetun elektrodin välille suspensiossa muodostuvaa potentiaaliero, kun kolloidipartikkelit sedimentoituvat gravitaation vaikutuksesta. Näin muodostuvaa sähkökenttää kutsutaan *sedimentaatiokentäksi*, E_{sed} . [3]

Sedimentaatiopotentiaalin mittaaminen vaatii avoimen systeemin, jolloin hiukkasten laskeutuminen voidaan määrittää kantajaliuoksen pH:n funktiona. Myös tämä menetelmä on optinen. [30] Sedimentaatiopotentiaalin mittaukseen ja ζ -potentiaalin laskemiseen liittyvien rajoitusten vuoksi, sedimentaatiopotentiaaliin perustuva menetelmä on vähiten yleistynyt menetelmä ζ -potentiaalin mittaamiseksi. [33, p. 225]

4.4. Streaming-virtaan ja -potentiaaliin perustuvat menetelmät

Streaming-potentiaalilla, U_{str} , tarkoitetaan kapillaarin, tulpan tai kalvon yli muodostuvaa potentiaaliero, kun elektrolyyttiliuos virtaa sen läpi painegradientin johdosta. Se aiheutuu varauksen muutoksesta pinnan sähköisessä kaksoiskerroksessa nestefaasin liikkeessä painegradientin vuoksi tangentiaalisesti pintaan nähden. *Streaming-virralla*, I_{str} , puolestaan tarkoitetaan kapillaarin, tulpan tai kalvon yli muodostuvaa sähkövirtaa, kun elektrolyyttiliuos virtaa sen läpi painegradientin johdosta. Virran aiheuttaa hydrodynaamisen liikkeen aikaansaama varausten liike sähköisessä kaksoiskerroksessa, kun elektrodit on kytketty oikosulkuun. [3]

Streaming-virralla voidaan muodostaa yhtälö poikkipinta-alaltaan pyöreän muotoisessa kapillaariputkessa, jonka seinämät johtavat sähköä, kun merkitään putken sädettä symbolilla r ja pituutta symbolilla l . Kapillaariputken päiden välille muodostetaan paine-ero, ΔP , liuoksen pumppaamiseksi putken läpi. Pinnan lähellä oleva liuos saa

ylimääräisen varauksen, joka on yhtä suuri kuin σ^{ek} ja joka liikkuessaan aiheuttaa sähkövirran:

$$I_{str} = -\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \pi r^2}{\eta} \frac{\Delta P}{l} \zeta. \quad (19)$$

Tämä virta voidaan mitata, kun kapillaariputken päät on kytketty toisiinsa matalaresistanssisen piirin kautta. Jos piirin resistanssi on suuri, virran aiheuttama ionien liike johtaa vastakkaismerkkisten varausten kerääntymiseen kapillaarin päiden välille, jolloin putken päiden välille muodostuu potentiaaliero, *streaming*-potentiaali. Potentiaaliero saa aikaan konduktiivisen virran, I_c , joka voidaan määritellä seuraavan lausekkeen avulla:

$$I_c = K_L \pi r^2 \frac{U_{str}}{l}. \quad (20)$$

Tasapainotilanteessa konduktiivisen virran ja *streaming*-virran summa on nolla. *Streaming*-potentiaali voidaan selvittää tästä yhtälöstä ratkaisemalla, jolloin saadaan

$$U_{str} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{\eta K_L} \zeta \Delta P. \quad (21)$$

Yhtälöt (20) ja (21) ovat voimassa suurilla κr :n arvoilla ja kun pinnan sähkönjohtavuus on pieni. [3]

Käytännössä kolloidimuodossa olevan näytteen ζ -potentiaali elektrolyyttiliuoksessa voidaan laskea Jayaweera *et al.* mukaan lausekkeella (22). Näyte pakataan sähköä johtamattomaan putkeen, sen läpi pumpataan elektrolyyttiliuosta ja potentiaali näytteen yli eli *streaming*-potentiaali mitataan kahdella jännitemittariin kytketyllä elektrodilla. Zeta-potentiaalin selvittämiseksi tulee mitata lisäksi paine-ero ja resistanssi näytteen yli. Tällöin paine- ja potentiaalieron suhde on seuraava

$$\Delta U = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r r^2 R}{4 \eta l} \zeta \Delta P, \quad (22)$$

missä ΔU on potentiaaliero näytteen yli, ε_r veden suhteellinen permittiivisyys, r putken säde, R resistanssi näytteen yli, η veden viskositeetti, l näytepatsaan pituus ja ΔP paine-ero näytteen yli. [31]

Mittauksissa käytettävät elektrodit eivät välttämättä ole lähtökohtaisesti samassa potentiaalissa, vaan niiden välillä saattaa olla esimerkiksi niiden koosta, liuenneiden elektrolyyttien paikallisista konsentraatioeroista, pinnan koostumuksesta ja pintaan adsorboituneista ioneista aiheutunut potentiaaliero. Tämä elektrodien epäsymmetrisyys voidaan eliminoida tuloksista mittaamalla elektrodien välinen potentiaaliero useammalla paine-erolla, jolloin ζ -potentiaalin arvo voidaan laskea paine-eron funktiona piirretyn *streaming*-potentiaalin kuvaajan kulmakertoimesta. Lausekkeen (22) mukaan

streaming-potentiaalin ja paine-eron välillä on lineaarinen riippuvuus, ja ζ -potentiaali saadaan selville jakamalla $\Delta U \Delta P$:n funktiona piirretyn suoran kulmakerroin, kk arvolla $\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r r^2 R}{4\eta l}$. [3] Kulmakerrointa voidaan siis kuvata lausekkeella

$$kk = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r r^2 R}{4\eta l} * \zeta, \quad (23)$$

mistä ratkaisemalla ζ -potentiaaliksi saadaan

$$\zeta = kk * \frac{4\eta l}{\varepsilon_0 \varepsilon_r r^2 R}. \quad (24)$$

5. TUTKIMUSMENETELMÄT

Magnetiitin ζ -potentiaalin arvioimiseen käytettiin tässä diplomityössä *streaming*-potentiaaliin perustuvaa menetelmää. *Streaming*-potentiaalimittaukset toteutettiin mittauksia varten rakennetun vesipiirin avulla. Koska työssä oli tarkoitus tutkia ζ -potentiaalia painevesilaitoksen sekundääripiirissä vallitsevia olosuhteita vastaavissa olosuhteissa, ei kaupallisten ζ -potentiaalin mittaamiseen suunniteltujen laitteistojen käyttö ollut mahdollista niiden verrattain alhaisten maksimikäyttölämpötilojen vuoksi.

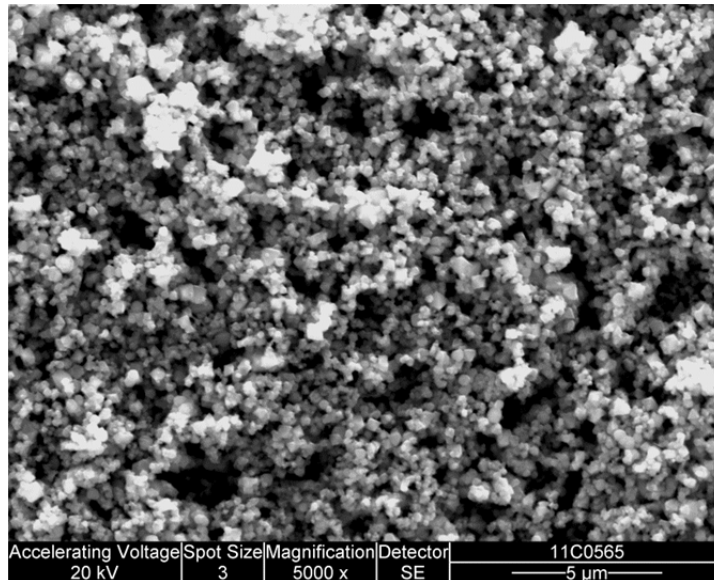
Jokaiselle ajoliukselle suoritettiin heti *streaming*-potentiaaliajon jälkeen impedanssimittaus magnetiittipedin yli. Impedanssimittauksen tarkoituksena oli magnetiitin ζ -potentiaalin laskemista varten saada selville laitteistoon pakattujen kolloidisten magnetiittipartikkelien resistanssi kulloinkin vallitsevissa olosuhteissa. Mittaukset suoritettiin suurella taajuusvälillä, jotta impedanssi resistiivisellä alueella saatiin selville. Koska mittaustaitteisto oli tässä työssä kokonaisuudessaan ensimmäistä kertaa käytössä, sisältyi työn suorittamiseen myös laitteiston käytön opettelua ja mittaustavan optimointia.

Vaikka työn tarkoituksena oli määrittää magnetiitin ζ -potentiaali painevesilaitoksen sekundääripiirin olosuhteissa, mittauksia tehtiin myös muissa olosuhteissa tulosten vertailemiseksi muissa tutkimuksissa saatuihin tuloksiin. Ensimmäiset *streaming*-potentiaaliajot suoritettiin hapellisissa olosuhteissa ajoliuksen pH-arvoilla 4,5 - 9,4. Liuoksen happamuus säädettiin natriumhydroksidin (NaOH) ja rikkihapon (H_2SO_4) avulla. Näiden mittausten tarkoituksena oli verrata tässä työssä käytetyn mittaustaitteiston avulla saatuja tuloksia kaupallisella Malvern Instruments Ltd. Zetasizer -laitteella samalla magnetiittijauheella vastaavissa olosuhteissa mitattuihin arvoihin.

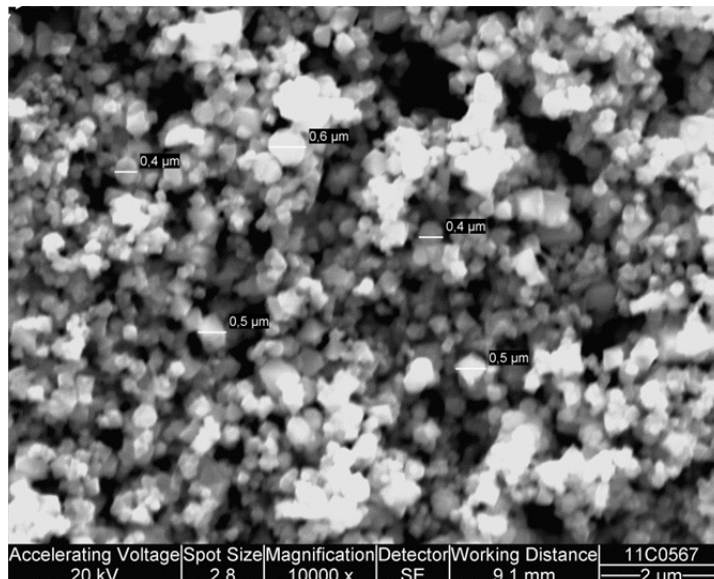
Hapellisissa olosuhteissa suoritettujen ajojen jälkeen siirryttiin mittaamaan *streaming*-potentiaalia hapettomasti, noin 7 MPa:n taustapaineella. Ensin oli tarkoitus selvittää magnetiitin isoelektrinen piste näissä olosuhteissa mittaamalla *streaming*-potentiaalia happamuuden funktiona pH-arvoilla 4,5 - 9,4. Näissä ajoissa happamuus säädettiin rikkihapon ja ammoniakkin avulla. Sen jälkeen mitattiin magnetiitin *streaming*-potentiaalia morfoliini- ja etanoliamiiniliuoksissa pH-arvolla 9,2. Edellä kuvatut mittaukset suoritettiin huoneenlämpötilassa. Tarkoituksena oli tehdä mittauksia ammoniakki- ja amiiniliuoksille myös lämpötiloissa 174 °C ja 223 °C, mutta laitteiston mekaanikan vuoksi lämmitystä ei saatu toimimaan, mistä johtuen mittauksissa saavutettu maksimilämpötila oli noin 143 °C. Lisäksi ajan puutteen vuoksi ainoastaan ammoniakki-liuokselle päästiin tässä diplomityössä tekemään mittauksia huoneenlämpötilaa korkeammissa lämpötiloissa.

5.1. Käytetyt yhdisteet

Mittauksissa käytettiin kaupallista magnetiittijauhetta (Ventron GmbH, 99,5 %). Magnetiitti on rauta(II):n ja rauta(III):n muodostama oksidi, jonka molekyylikaava on Fe_3O_4 . Työssä käytetyn magnetiitin hiukkasten keskimääräistä kokoa ja muotoa tutkittiin elektronimikroskoopin (*scanning electron microscope*, SEM) avulla. Kaksi mikroskoopilla otettua kuvaa on esitetty alla (kuvat 5.1 ja 5.2).



Kuva 5.1. Elektronimikroskoopilla otettu 5 000-kertainen suurennus mittauksissa käytetystä magnetiitista



Kuva 5.2. Elektronimikroskoopilla otettu 10 000-kertainen suurennus mittauksissa käytetystä magnetiitista

Kuvien 5.1 ja 5.2 perusteella magnetiittipartikkelien muoto näyttäisi olevan melko epä-homogeeninen ollen kokoluokkaa noin 0,5 µm. Kuvaan 5.2 on merkitty joillekin hiukkasille arvioituja halkaisijoita.

Magnetiitin ζ-potentiaalia tutkittiin tässä työssä erilaisissa happo- ja emäsluoksissa. Ajoliuosten happamuuden säätämiseen käytettiin rikkihappoa, natriumhydroksidia, ammoniakia, morfoliini ja etanoliamiinia eli 2-aminoetanolia. Ajoliuokset valmistettiin laimentamalla seuraavista kaupallisista analyyysilaatua olevista kemikaaleista: rikkihappo (Merck, 98 %), natriumhydroksidi (J.T. Baker), ammoniakki (Emsure, 25 %), morfoliini (Sigma Aldrich, ≥ 99 %) ja etanoliamiini (Aldrich, > 99 %).

5.2. Näytteiden valmistus ja esikäsittely

Mittauksia varten magnetiitti imusuodatettiin polypropeenikalvosuodattimella (Pall Life Sciences GH Polypro), jonka huokoskoko oli 0,45 µm. Imusuodatus suoritettiin kaksi kertaa ionivaihdetulla vedellä. Ennen suodatusta jauhetta pidettiin noin 10 minuuttia ultraäänihauteessa sekoitettuna pieneen määrään ionivaihdettua vettä. Imusuodatuksen avulla pyrittiin minimoimaan mittalaitteistoon asennetun keraamisen suodattimen läpi mittauksen aikana pääsevän magnetiitin määrä. Suodatettua jauhetta kuivattiin eksikaattorissa vähintään kahden vuorokauden ajan ennen sen punnitsemista analyysejä varten. Yhteen analyyysiin käytettiin magnetiittia natriumhydroksidi- ja rikkihappoliuoksilla tehdyissä mittauksissa noin 4,31 g, joka vastasi teoriassa 2,16 cm:n magnetiittipatsasta mittalaitteistossa, ammoniakkiliuoksissa noin 1,998 g, joka vastasi 1,00 cm:n magnetiittipatsasta ja amiiniliuoksissa noin 2,492 g, joka vastasi 1,25 cm:n magnetiittipatsasta. Magnetiittijauheen punnitsemiseen käytettiin Mettler AT 261 Delta Range -analyysivaakaa.

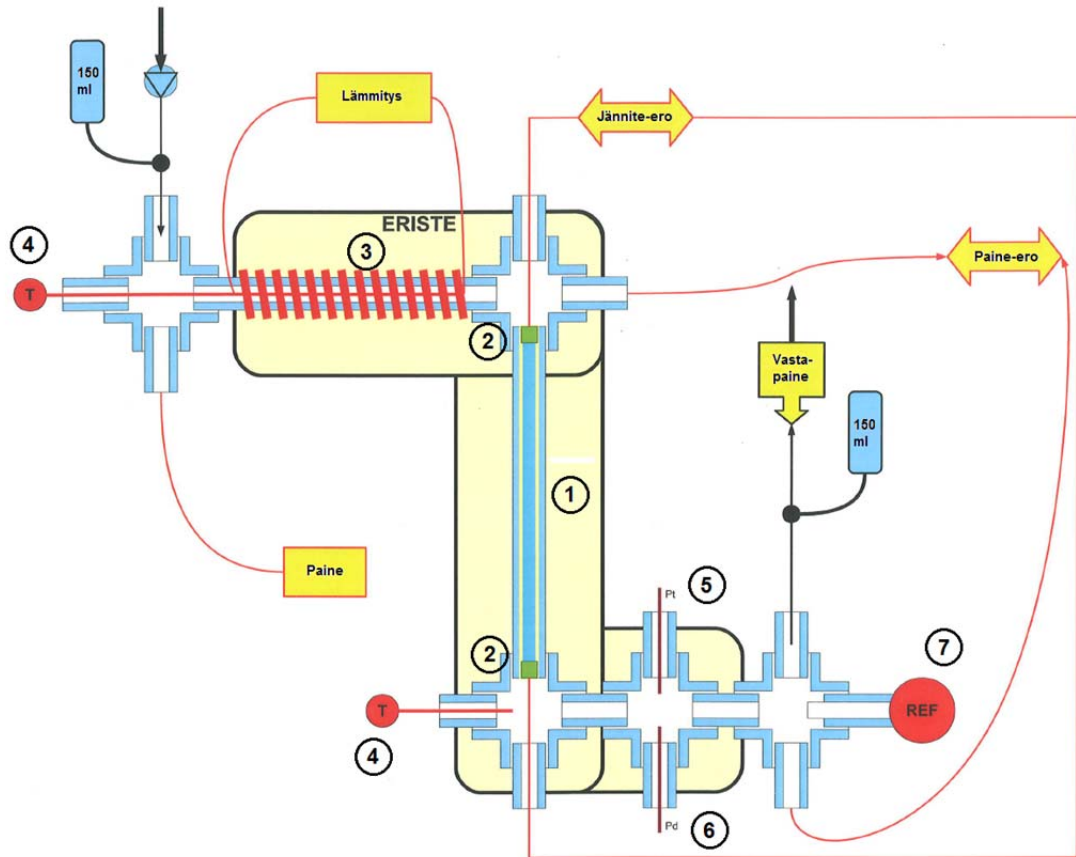
Ajoliuokset valmistettiin säätämällä ionivaihdetun veden happamuus halutuksi rikkihapon, ammoniakin, morfoliinin tai etanoliamiinin avulla, ja pH-arvon mittaamiseen käytettiin Fennolab WTW inoLab pH 730 -mittaria. Lukuun ottamatta hapellisissa olosuhteissa suoritettuja ajoja, liuoksista poistettiin happi kuplittamalla niitä tyypellä (Oy AGA Ab, 99,999 %) yhtäjaksoisesti vähintään kolme tuntia ennen ajoa. Hapen liukeneminen ajoliuokseen pyrittiin ehkäisemään pitämällä typpikuplitusta yllä myös mittausten aikana.

5.3. Mittausmenetelmät

5.3.1. *Streaming*-potentiaalin mittaaminen

Streaming-potentiaalimittauksiin käytetty laitteisto koostui mittauksia varten rakennetusta vesipiiristä, Shimadzu Liquid Chromatograph LC-6A -pumpusta ja Yokogawa 7651 Programmable DC Source -tasavirtalähteestä. Lisäksi laitteistoon kuului tietokone, jolle tulokset tallennettiin HP BenchLink Data Logger -ohjelmiston avulla. Ajoliuoksen säilyttämiseen käytettiin 10 litran lasipulloa, johon oli rakennettu erikoiskorkki. Korkissa oli venttiilillä varustettu sisäänmeno liuoksen kuplitukseen käytettävälle tyypelle ja

venttiileillä varustetut ulostulot ajoliuokselle ja typenpoistolle. Typenpoisto oli ohjattu vesipatsaan läpi, jotta pulloon ei pääsisi happea. Liuoksen sekoittamiseen käytettiin IKA Labortechnik RET control visc -magneettisekoittajaa. Työssä käytetyn vesipiirin kaaviokuva on esitetty kuvassa 5.3.



Kuva 5.3. Kaaviokuva mittauksiin käytetystä vesipiiristä

Kuvaan 5.3 on merkitty numeroiden avulla vesipiirin keskeisimmät rakenneosat. Piirin runko koostui sisähalkaisijaltaan 10 mm:n ruostumattomasta teräksestä valmistetusta putkistosta, jonka läpi ajoliuosta pumpattiin. Putkistoon oli asennettu sisähalkaisijaltaan 7 mm:n ja pituudeltaan 15,9 cm:n teflon-putki (1), johon tutkittava magnetiittijauhe pakattiin mittauksia varten. Magnetiitti pysyi teflon-putkessa putken alaosaan kiinnitetyn, teflon-teipillä tiivistetyn keraamisen Sterlitech Ceramic Membrane -suodattimen avulla. Mittauksissa käytettiin huokoskooltaan $0,2\ \mu\text{m}$:n suodatinta lukuun ottamatta amiiniliuoksille suoritettuja ajoja, joissa suodattimen huokoskoko oli $1,4\ \mu\text{m}$. Teflon-putkeen magnetiitin yläpuolelle ja suodattimen alapuolelle asennettiin elektrodit (2) magnetiittipedin *streaming*-potentiaalin mittaamiseksi. Elektrodit olivat halkaisijaltaan noin 7 mm:n ja paksuudeltaan noin 0,64 mm:n rei'itettyjä platinakiekkkoja, jotka oli hitsattu kiinni teflonilla eristettyyn nikkelilankaan. Osassa mittauksia käytettiin elektrodina myös platinaverkosta valmistettua, halkaisijaltaan noin 7 mm:n kiekkoa. Magnetiitti ja elektrodit sijoitettiin teflon-putkeen niiden eristämiseksi vesipiirin rungosta.

Vesipiiriin teflon-putken eteen oli asennettu lämmityspatruuna (3) huoneenlämpötilaa korkeammissa lämpötiloissa tapahtuvia mittauksia varten. Sen lämpötilaa säädettiin Tempatron TC4800 Temperature Controller -lämpötilansäätimellä. Lisäksi vesipiirissä oli lämpötila-anturit teflon-putken ylä- ja alaosassa (4) sekä Aplisens-painemittarit magnetiittipedin yli olevan paine-eron ja piirin kokonaispaineen mittaamiseksi. Paine-eromittari oli kalibroitu välille 0 - 400 kPa ja kokonaispainemittari välille 0 - 7 MPa. Magnetiitin jälkeen laitteistossa oli vielä platina- (5) ja palladiumelektrodit (6) sekä muusta laitteistosta venttiilillä erotettu referenssielektrodina toimiva Ag/AgCl-elektrodi (7), joita käytettiin magnetiittipedin läpi kulkeneen ajoliuoksen happamuuden mittaamiseen. Tarkoituksena oli, että ajoliuoksen pH kulloinkin vallitsevissa olosuhteissa saadaan laskettua Nernstin yhtälöllä (3). Palladium polarisoitiin katodisesti eli sille syötettiin negatiivista virtaa, jolloin sen pinnalla alkoi hapettomissa olosuhteissa vesiliuoksissa kehittyä vetyä reaktioyhtälön (1) mukaisesti, ja potentiaali sen pinnalla asettui lähelle vedyn pelkistymisreaktion tasapainopotentiaalia (viivalle a kuvassa 2.3). Kun Pd-elektrodin potentiaali mitattiin Ag/AgCl-referenssielektrodia vasten, voitiin liuoksen happamuutta arvioida Nernstin yhtälön avulla käyttämällä tunnettua Ag/AgCl- ja H^+/H_2 -elektrodien välistä potentiaaliero.

Edellä mainittujen komponenttien lisäksi vesipiiriin kuului kaksi pumpusta aiheutuvan pienen painenvaihtelun tasaamista varten asennettua tilavuudeltaan 150 ml:n paineentasausakkua ja taustapaineen säätämistä varten Swagelok-vastapaineventtiili. Piirin osat, joissa lämmityspatruuna, magnetiittipeti ja palladium- sekä platinaelektrodit sijaitsivat, oli eristetty lasivillalla lämpöhäviöiden minimoimiseksi huoneenlämpötilaa korkeammissa lämpötiloissa tapahtuvissa ajoissa.

5.3.2. Impedanssimittaukset

Näytteen ζ -potentiaalin laskemiseksi lausekkeen (22) mukaan tulee *streaming*-potentiaalin lisäksi mitata näytteen resistanssi. Tässä työssä näytteen resistanssi selvitettiin impedanssimittausten avulla. Impedanssilla, Z , tarkoitetaan vaihtovirtaa vastustavaa suuretta [26, p. 429].

Impedanssimittauksissa sähkökemiallisen systeemin tasapainotilaa häiritään mahdollisimman vähän pieniamplitudisella periodisella signaalilla, kuten vaihtojännitteellä, jonka aiheuttama vaste, esimerkiksi vaihtovirta, mitataan taajuuden funktiona. Signaalin kulmataajuus ei muutu, mutta vaihekulmaan tulee vaihesiirto. Vaihtojännitettä voidaan kuvata seuraavalla yhtälöllä:

$$U = \hat{U} \sin(\omega t), \quad (25)$$

missä \hat{U} on jännitesignaalin amplitudi, ω kulmataajuus ja t aika. Vasteena saatavaa vaihtovirtaa puolestaan kuvaa yhtälö

$$I = \hat{I} \sin(\omega t + \delta), \quad (26)$$

missä \hat{I} on virtasignaalin amplitudi ja δ herätesignaalin sekä vasteen välinen vaihesiirto. Yhtälöt (25) ja (26) voidaan esittää kompleksimuodossa, jolloin saadaan

$$U = \hat{U}e^{j\omega t} \text{ ja} \quad (27)$$

$$I = \hat{I}e^{j(\omega t + \delta)}, \quad (28)$$

missä j on imaginääriyksikkö. [27, s. 144]

Ohmin lain mukaan

$$Z = \frac{U}{I} = \frac{\hat{U}e^{j\omega t}}{\hat{I}e^{j(\omega t + \delta)}} = \frac{\hat{U}}{\hat{I}}e^{-j\delta} = \hat{Z}e^{-j\delta}, \quad (29)$$

missä \hat{Z} on vaste- ja herätesignaalien amplitudien suhde. Yhtälön (29) perusteella impedanssi on imaginäärinen suure. Lisäksi huomataan, että aikamuuttuja t häviää impedanssia laskettaessa, joten kaikki impedanssimenetelmällä systeemistä saatava tieto sisältyy ainoastaan systeemin aiheuttamaan vaihesiirtoon vaste- ja herätesignaalien välillä sekä signaalien suhteeseen. [27, s. 144 - 145]

Resistanssilla puolestaan tarkoitetaan virtaa vastustavaa suuretta, joka ei riipu taajuudesta eikä siis aiheuta vaihesiirtoa heräte- ja vastesignaalien välille. Resistanssin arvo saadaan laskettua lausekkeella (29), kun merkitään vaihesiirto nolllaksi. Näin saadaan

$$R = \frac{U}{I} = \frac{\hat{U}}{\hat{I}} = \hat{Z}. \quad (30)$$

Kuten lausekkeesta (30) nähdään, impedanssin imaginääriosaa ei katoa, kun vaihesiirto on nolla ja resistanssi on \hat{Z} .

Impedanssimittauksissa on impedanssin graafiselle esitykselle yleisesti käytössä kaksi esitystapaa, joita kutsutaan Nyquist- ja Bode-diagrammeiksi. Nyquist-diagrammissa merkitään x-akselille impedanssin reaali-osa, Z' , ja y-akselille impedanssin imaginääriosan vastaluku, $-Z''$, kullakin taajuudella. Impedanssin imaginääriosasta otetaan sen vastaluku käytännön syistä, koska se on yleensä negatiivinen. [27, s. 149] Resistanssin arvo on Nyquist-diagrammissa se arvo, jolla kuvaaja leikkaa x-akselin eli se arvo, jolla impedanssin imaginääriosaa on nolla. Bode-diagrammiksi kutsutaan kuvaajaa, johon on piirretty impedanssin itseisarvo ja vaihekulma taajuuden logaritmin funktiona [27, s. 149]. Tässä diagrammissa resistanssia kuvaa se impedanssin arvo, jolla vaihekulma on nolla.

Tässä diplomityössä impedanssimittaukset suoritettiin Gamry Instruments PCI4/300 -potentiostaatin ja EIS300-ohjelmiston avulla potentiostaattisina EIS (*electrochemical impedance spectroscopy*) -mittauksina. Niissä näytteeseen syötetään sinimuotoista jännitettä ja mitataan sen aiheuttamaa virtaa [34].

5.4. Mittaukset

5.4.1. *Streaming*-potentiaalin mittaaminen

Hapellisissa olosuhteissa mittaukset suoritettiin pumppaamalla mittauslaitteistoon ajoliuosta, jonka happamuus oli säädetty natriumhydroksidilla ja/tai rikkihapolla halutuksi. Liuoksen pH oli säädetty juuri ennen ajoa, ja se mitattiin ulostulevasta liuoksesta myös ajon aikana sekä sen jälkeen. Pd-elektrodille syötettiin 10 μA :n negatiivista virtaa sen saamiseksi vetyviivalle. Sopiva virran arvo löydettiin mittaamalla palladiumin potentiaalia referenssielektrodia vasten negatiivisen virran funktiona. Elektrodille syötettävän virran ollessa hyvin suuri, elektrodin potentiaali muuttuu suhteessa tasapainopotentiaaliin eli elektrodille muodostuu niin kutsuttu ylijännite. Se aiheutuu, kun elektrodiin muodostuu elektronien yli- tai alijäämä elektrodilla tapahtuvan kemiallisen reaktion hitauden takia [26, pp. 127 - 129]. Kun elektrodille syötettävän virran itseisarvoa pienennettiin, potentiaalin muutos pieneni, kunnes se ei muuttunut enää juuri ollenkaan. Tällöin katodinen ylijännite oli pieni eli oli päästy lähelle vedyn pelkistysreaktion tasapainotilaa. Virran arvoksi valittiin virta tässä pisteessä.

Hapettomissa olosuhteissa mittaukset puolestaan aloitettiin poistamalla mittauslaitteistosta happi päästämällä laitteistoon typpikaasua ensin kaksi kertaa siten, että taustapaine laitteistossa nousi 4 MPa:iin. Sen jälkeen paine nostettiin ajoa varten typen avulla 5 MPa:iin. Tämä toimi samalla paineentasausakkujen täyttönä. Taustapaineen nostamista jatkettiin haluttuun 7 MPa:iin pumppaamalla laitteistoon typpikuplitettua ajoliuosta. Paineeksi säädettiin 7 MPa, koska näin taustapaine oli veden höyrynpainetta korkeampi kaikissa mittauksissa eikä ajoliuos päässyt kiehumään ajon aikana laitteistossa. Kun paine mittauslaitteistossa oli noussut noin 7 MPa:iin, referenssielektrodin venttiili avattiin ja virransyöttö Pd-elektrodille aloitettiin. Hapettomissa olosuhteissa, huoneenlämpötilassa suoritetuissa mittauksissa ajoliuoksen happamuus säädettiin halutuksi ammoniakkin, rikkihapon, morfoliinin ja/tai etanoliamiinin avulla. Mitauksen jälkeen magnetiittipetiä uusittaessa mitattiin mittauksen aikana tiivistyneen magnetiittipedin pituus. Tätä arvoa käytettiin ζ -potentiaalin laskemiseen.

Myös huoneenlämpötilaa korkeammissa lämpötiloissa mittaukset toteutettiin hapettomissa olosuhteissa. Hapenpoisto suoritettiin samoin kuin edellä kuvatuissa ajoissa. Lämmitys aloitettiin, kun mittalaitteisto oli täytynyt liuoksella. Lämpötilaa nostettiin vaiheittain, noin 20 °C kerrallaan, jotta paine-ero magnetiittipedin yli pysyi paine-eromittarin kalibrointialueella. Kun liuos oli kulkenut magnetiitin läpi, se jäähdytettiin vesivaipan avulla ennen sen päästämistä ulos laitteistosta. Ajoliuoksena näissä mittauksissa toimi ammoniakiliuos, jonka pH-arvo oli noin 9,2. Lämmityksen magnetiittipetiä mahdollisesti aiheuttamien muutosten arvioimiseksi huoneenlämpötilaa korkeammissa lämpötiloissa tehdyt mittaukset toteutettiin siten, että ennen lämmitystä ja sen jälkeen suoritettiin mittaukset huoneenlämpötilassa samaa magnetiittipetiä ja samaa ajoliuosta käyttäen. Edellä kuvatut mittausolosuhteet on koottu taulukkoon 5.1.

Taulukko 5.1. Tässä työssä tehtyjen streaming-potentiaalityökalimittausten testimatriisi

Yhdiste	pH	Lämpötila (°C)
NaOH	9,40	25
NaOH ja H ₂ SO ₄	8,87	25
NaOH ja H ₂ SO ₄	7,58	25
NaOH ja H ₂ SO ₄	6,81	25
NaOH ja H ₂ SO ₄	4,71	25
NaOH ja H ₂ SO ₄	4,51	25
NH ₃	9,33	25
NH ₃	9,23	25
NH ₃	9,22	25
NH ₃ ja H ₂ SO ₄	7,23	25
NH ₃ ja H ₂ SO ₄	4,84	25
C ₂ H ₇ NO	9,23	25
C ₂ H ₇ NO	9,23	25
C ₂ H ₇ NO	9,22	25
C ₄ H ₉ NO	9,25	25
C ₄ H ₉ NO	9,24	25
C ₄ H ₉ NO	9,24	25
NH ₃	9,22	139
NH ₃	9,23	143

Kaikissa taulukossa 5.1 esitetyissä mittauksissa ajoliuosta pumpattiin ajon aikana yhteensä kolmella eri virtausnopeudella, jotta paine-erolle magnetiittipedin yli saatiin kolme eri arvoa. Tämä mahdollisti paine- ja potentiaalierojen riippuvuuden havainnointien eri arvoilla sekä muuttuvissa olosuhteissa. Mittauksissa käytetyt virtausnopeudet vaihtelivat välillä 0,5 - 5,0 ml/min riippuen käytetystä ajoliuoksesta ja magnetiittipedin käyttäytymisestä mittauksessa. Taustapainetta ei säädetty virtausnopeutta muutettaessa, joten se laski hieman mittausten aikana virtausnopeutta laskettaessa. Muutaman testimittauksen avulla todettiin, että kokonaispaineen laskulla ei ollut olennaista merkitystä magnetiitin ζ-potentiaalin arvoon.

5.4.2. Impedanssimittaukset

Streaming-potentiaalityökalimittausten jälkeen mitattiin jokaiselle ajoliuokselle impedanssi magnetiittipedin yli. Mittaukset tehtiin heti streaming-potentiaalityökalimittausten päätyttyä, jolloin virtausnopeus ja paine-ero magnetiittipedin yli sekä taustapaine laitteistossa olivat ehtineet tasaantua ja olosuhteet mittaustalitteistossa olivat samat kuin streaming-potentiaalityökalimittauksessa. Virtausnopeus oli siis sama kuin viimeisimmän streaming-potentiaalityökalimittauksen virtausnopeus, eli välillä 0,5 - 5,0 ml/min. Muutaman testimittauksen avulla todettiin, että virtausnopeudella ei ollut oleellista merkitystä impedanssin arvoon.

Impedanssimittauksissa käytettiin kaksi-elektrodikonfiguraatiota ja 10 mV:n vaihtojännitettä. Impedanssi mitattiin taajuusvälillä 1 Hz - 70 kHz. Mittauspisteitä oli 10 kpl/dekadi.

6. TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

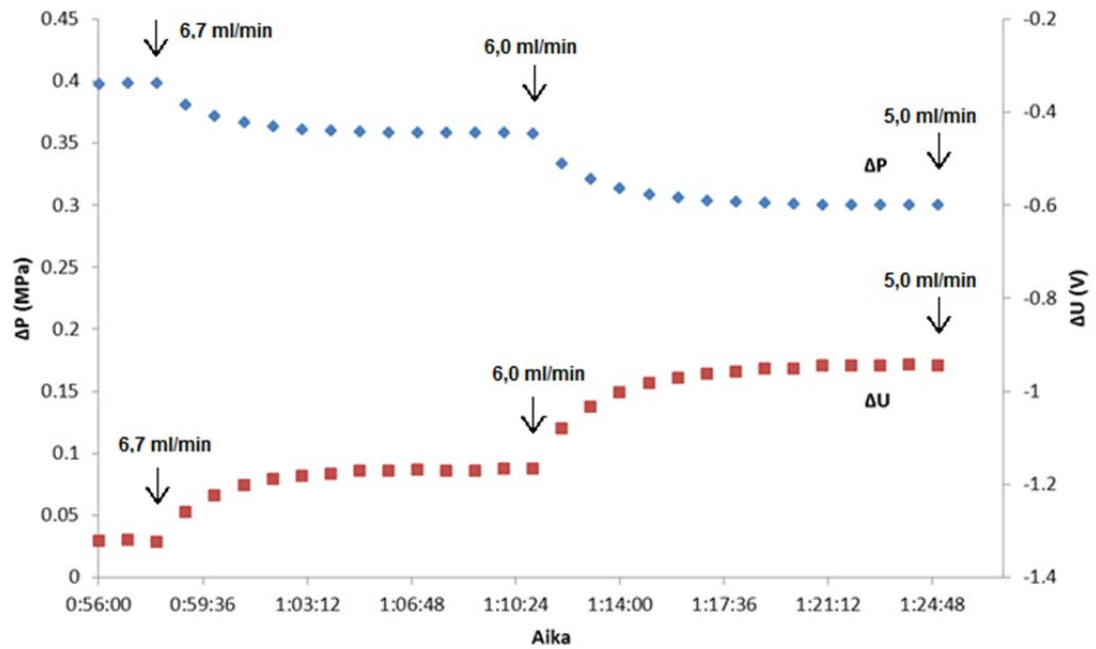
Magnetiitin ζ -potentiaalin arvot laskettiin magnetiittipedin yli mitattujen potentiaali- ja paine-erojen perusteella piirrettyjen ΔE vs ΔP -kuvaajien kulmakertoimista lausekkeen (24) mukaan. Mittauspisteisiin sovitettiin suoran yhtälö, jonka kulmakerroin jaettiin lausekkeessa (22) esiintyvillä vakioilla. Zeta-potentiaalien laskemiseen käytettiin niitä arvoja, joilla systeemi oli mitattujen suureiden perusteella stabiloitunut eli saavuttanut tasapainotilansa. Analyysit tehtiin Microsoft Excel 2010 -ohjelmalla.

Zeta-potentiaalin laskemiseen tarvittavat resistanssin arvot saatiin kutakin *streaming*-potentiaalimittausta vastaavista impedanssimittauksista. Impedanssimittausten analyysihin käytettiin Scribner Associates Zview -ohjelmaa. Tulosten laskentaan valittiin mitatuista impedanssispektreistä se impedanssin arvo, jonka imaginääriosaa oli nolla.

6.1. Magnetiitin ζ -potentiaali ammoniakkiliuoksessa happamuuden funktiona

Magnetiitin ζ -potentiaalia happamuuden funktiona tutkittiin huoneenlämpötilassa hapetomissa olosuhteissa 7 MPa:n taustapaineessa. Ajoliuoksen pH säädettiin liuoksen NH_3 - ja H_2SO_4 -pitoisuuksia säätämällä. Mitatut pH-arvot olivat 4,8; 7,2; 9,2 ja 9,3.

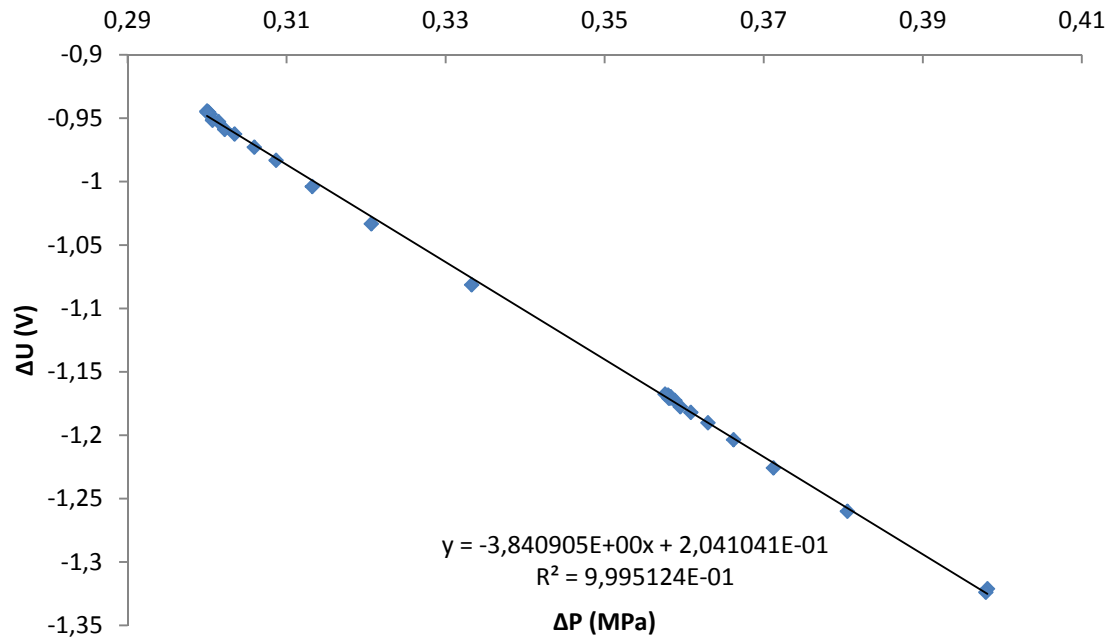
Kuvassa 6.1 on esimerkki magnetiittipedin yli kolmella virtausnopeudella mitatusta paine- ja potentiaalieroista ajan funktiona, kun liuoksen pH-arvo oli 9,22. Virtausnopeudet kyseisessä mittauksessa olivat 6,7; 6,0 ja 5,0 ml/min. Virtausnopeutta muutettaessa kului jonkin aikaa ennen kuin paine- ja potentiaalierot magnetiittipedin yli ehtivät tasaantua kullakin virtausnopeudella.



Kuva 6.1. Magnetiittipedin yli ammoniakkiliuoksessa (pH 9,22) huoneenlämpötilassa mitatut paine- ja potentiaalierot ajan funktiona kolmella eri virtausnopeudella. Paine-ero on kuvattu sinisillä vinoneliöillä ja potentiaaliero punaisilla neliöillä.

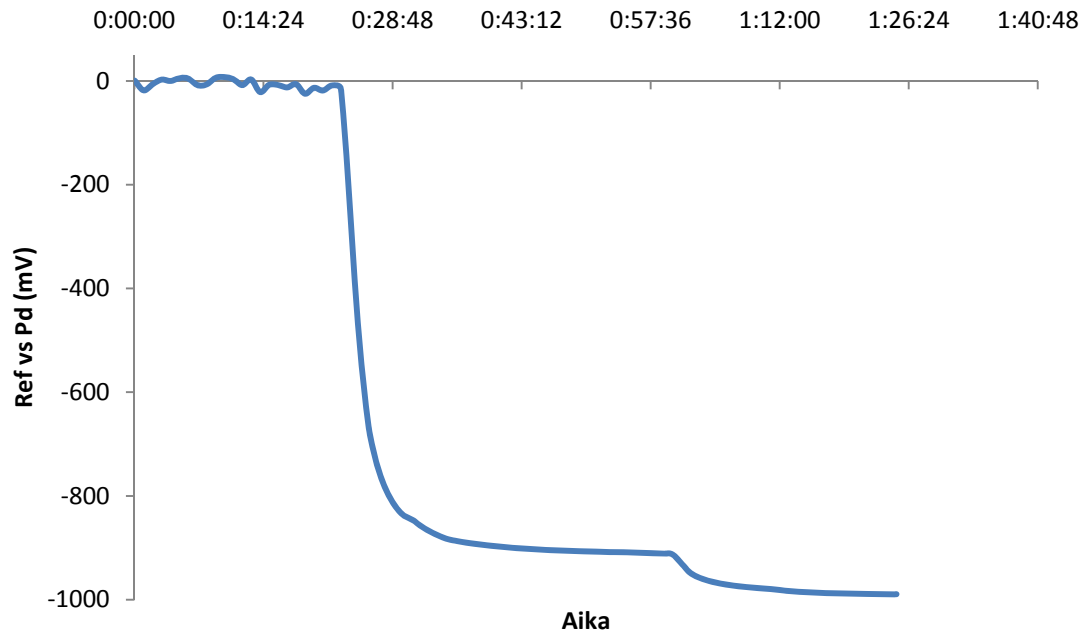
Kuvassa 6.1 nähdään selvästi virtausnopeuden muutoksen vaikutus mitattuihin parametreihin. Kun virtausnopeutta pienennetään, myös paine-ero magnetiittipedin yli ja *streaming*-potentiaalın itseisarvo alenevat. Kuvaajien perusteella paine- ja potentiaaliero ovat verrannollisia keskenään.

Kuvassa 6.1 esitettyjen arvojen perusteella piirrettiin *streaming*-potentiaali paine-eron funktiona. Tämä kuvaaja on esitetty kuvassa 6.2, johon on piirretty myös mittauspisteisiin sovitettu suora.



Kuva 6.2. Magnetiittipedin yli ammoniakkiliuoksessa (pH 9,22) huoneenlämpötilassa mitattu potentiaaliero paine-eron funktiona

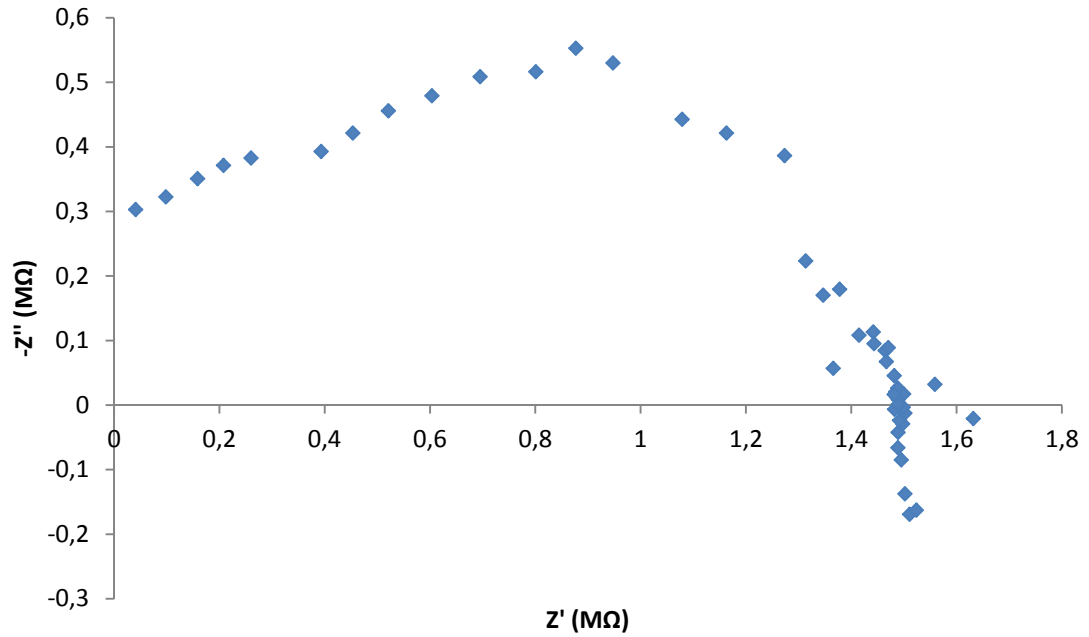
Kuvan 6.2 mukaan *streaming*-potentiaalin kuvaaja paine-eron funktiona on suora. Mittauspisteet osuvat hyvin pisteisiin sovitetulle suoralle. Kuvaaja ei kuitenkaan kulje origon kautta, kuten se lausekkeen (22) mukaan kulkisi. Sama ilmiö on havaittu myös aikaisemmin tehdyissä tutkimuksissa [30]. Tämä johtuu siitä, että mittauksissa käytetyt elektrodit eivät ole lähtötilanteessa samassa potentiaalissa eli paine-eron ollessa nolla, potentiaaliero elektrodien välillä poikkeaa nolasta. Zeta-potentiaalin laskemisessa tämä elektrodien välinen epäsymmetrisyys voidaan ottaa huomioon käyttämällä laskuissa yksittäisten arvojen sijaan kulmakerrointa *streaming*-potentiaalin kuvaajasta paine-eron funktiona. Tällöin ζ -potentiaali voidaan laskea lausekkeella (24). Kuva 6.3 esittää *streaming*-potentiaali- ja paine-eromittausten kanssa yhtäaikaaisesti mitattua palladiumin potentiaalia Ag/AgCl-referenssielektrodia vastaan.



Kuva 6.3. Ammoniakkiliuoksessa (pH 9,22) huoneenlämpötilassa Ag/AgCl-referenssielektrodia vastaan mitattu Pd-elektrodin potentiaali

Kuvasta 6.3 nähdään, miten Pd-elektrodin potentiaali on ensin ollut lähellä nollaa, ja alkaa laskea, kun virransyöttö palladiumille on aloitettu. Potentiaali laskee nopeasti noin arvoon -800 mV ja tasoittuu sitten hitaasti tasapainotilaansa, eli noin arvoon -990 mV. Kun aikaa on kulunut 59 min, havaitaan potentiaalissa vielä pieni lasku. Muutos on saattanut aiheutua esimerkiksi häiriöstä elektrodien tai niiden potentiaalia mittaavan laitteen toiminnassa tai niiden kytkennöissä. Koska potentiaali ei tasapainotilaansa päästyään laske enää juurikaan, ei liuoksen happamuus ole muuttunut mittauksen lopussa merkittävästi.

Lausekkeessa (22) esiintyvän resistanssin arvon selvittämiseksi mitattiin *streaming*-potentiaaliajon jälkeen impedanssi magnetiittipedin yli. Olosuhteet olivat samat kuin *streaming*-potentiaaliajossa ja virtausnopeus oli 5,0 ml/min. Mittauksen Nyquist-diagrammi on esitetty kuvassa 6.4.



Kuva 6.4. Magnetiittipedin yli ammoniakkiliuoksessa (pH 9,22) huoneenlämpötilassa mitattu Nyquist-diagrammi

Kuten kuvasta 6.4 nähdään, impedanssin imaginaariosa on nolla, kun reaaliiosa on noin 1,48 MΩ. Tätä arvoa käytettiin magnetiitin ζ-potentiaalin laskemiseen pH-arvoltaan 9,22 olevassa liuoksessa lausekkeessa (24) esiintyvänä resistanssin arvona. Muut laskussa käytetyt, työssä mitatut vakiot olivat seuraavat: $r = 3,5$ mm ja $l = 3,9$ cm. Kirjallisuudesta löytyvät vakioiden arvot olivat $\epsilon_0 = 8,8541878 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$; $\epsilon_r = 78,8$ ja $\eta = 895 \text{ μPa s}$ [35; 36]. Alla on esimerkkinä kuvattu magnetiitin ζ-potentiaalin laskeminen pH-arvoltaan 9,22 olevassa liuoksessa. *Streaming*-potentiaalia kuvattaessa paine-eron funktiona kulmakertoimelle käytetään merkintää kk .

$$\begin{aligned}\zeta &= kk * \frac{4\eta l}{\epsilon_0 \epsilon_r r^2 R} \\ &= (-3,840905 * 10^{-6} \text{ V Pa}^{-1}) * \frac{4 * 8,95 * 10^{-4} \text{ Pa s} * 0,039 \text{ m}}{8,8541878 * 10^{-12} \text{ F m}^{-1} * 78,8 * (3,5 * 10^{-3} \text{ mm})^2 * 1,48 * 10^6 \Omega} \\ &= 42,394 * 10^{-3} \text{ V} \\ &\approx 42,4 \text{ mV}\end{aligned}$$

Magnetiitin ζ-potentiaalit muissa ammoniakkiliuoksissa laskettiin vastaavalla tavalla. Niissä magnetiittipedin yli mitatut *streaming*-potentiaalit paine-eron funktiona sekä parametrien suhteet on esitetty liitteissä 1, 2 ja 3. Mitattujen parametrien perusteella lasketut ζ-potentiaalin arvot on koottu taulukkoon 6.1.

Taulukko 6.1. Ammoniakkiliuoksessa huoneenlämpötilassa eri pH-arvoilla mitatut magnetiitin ζ -potentiaalit

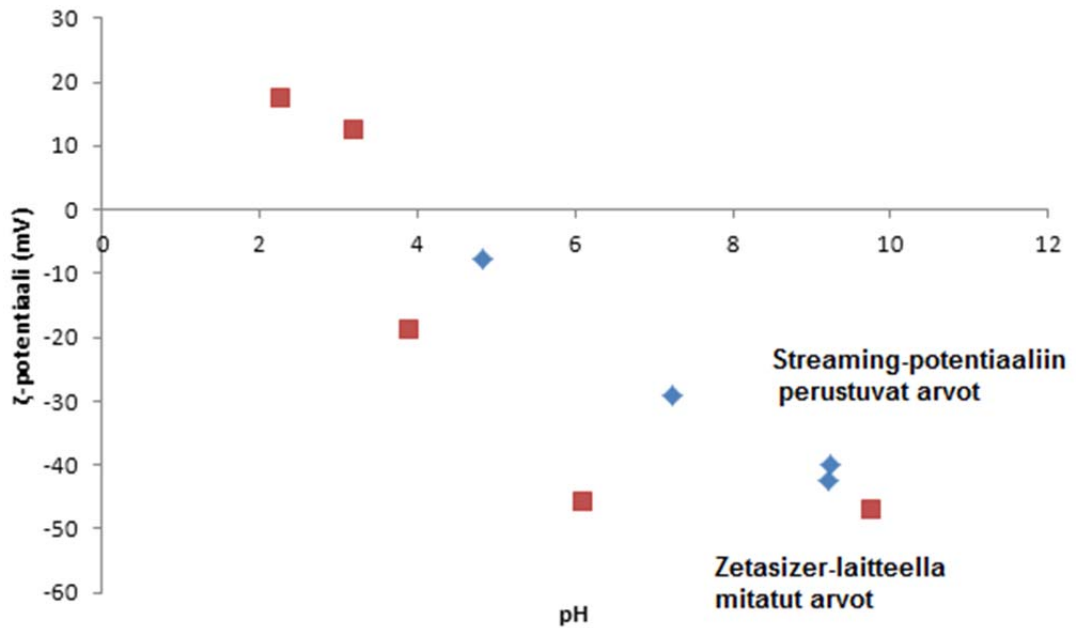
pH	Zeta-potentiaali (mV)
4,8	-7,8
7,2	-29
9,2	-42
9,2	-40
9,3	-26

Taulukossa 6.2 on esitetty Zetasizer -laitteella mitatut magnetiitin ζ -potentiaalin arvot happamuuden funktiona. Näytteenä käytettiin samaa magnetiittia kuin muissa tässä diplomityössä esitetyissä mittauksissa ja happamuus säädettiin natriumhydroksidin ja typ-pihapon avulla huoneenlämpötilassa hapellisissa olosuhteissa.

Taulukko 6.2. Ammoniakkiliuoksessa huoneenlämpötilassa eri pH-arvoilla Zetasizer -laitteella mitatut magnetiitin ζ -potentiaalit

pH	Zeta-potentiaali (mV)
2,3	17
3,2	12
3,9	-19
6,1	-46
9,8	-47

Taulukoiden 6.1 ja 6.2 perusteella piirretty ζ -potentiaalin kuvaaja happamuuden funktiona on esitetty kuvassa 6.5. Kuvaan on jätetty merkitsemättä taulukosta 6.1 pH-arvolla 9,3 mitattu ζ -potentiaali, sillä se poikkeaa merkittävästi muista mitatuista arvoista. On syytä epäillä, että arvo ei ole luotettava, koska mittausten perusteella piirretty *streaming*-potentiaalin kuvaaja (liitteen 1 ensimmäinen kuva) ei ole tasainen. *Streaming*-potentiaali muuttuu huolimatta siitä, että paine-ero pysyy vakiona.



Kuva 6.5. Ammoniakkiliuoksessa huoneenlämpötilassa eri pH-arvoilla streaming-potentiaaliin perustuvat ja Zetasizer -laitteella mitatut magnetiitin ζ -potentiaalit. Streaming-potentiaalimittauksiin perustuvat arvot on merkitty sinisillä vinoneliöillä ja Zetasizer-laitteella mitatut arvot punaisilla neliöillä.

Kuten kuvasta 6.5 havaitaan, magnetiitin ζ -potentiaalin arvot ovat positiivisia happamissa olosuhteissa ja negatiivisia emäksisissä olosuhteissa. Tämä vastaa magnetiitin pinnalla teorian mukaan tapahtuvia reaktioita, sillä reaktioyhtälöiden (12) mukaan happamalla pH-arvoilla magnetiitin pinnalla on enemmän positiivisesti varautuneita ryhmiä, jolloin pinnan nettovaraus on positiivinen, kun taas emäksisissä olosuhteissa pinnalla on enemmän negatiivisesti varautuneita ryhmiä, jolloin pinnan nettovaraus on negatiivinen. Lisäksi kuvan 6.5 mukaan streaming-potentiaalimittauksiin perustuvan kuvaajan muoto näyttäisi olevan samankaltainen verrattuna Zetasizer-laitteella mitattujen arvojen perusteella piirrettyyn kuvaajaan. Streaming-potentiaaliin perustuvia mittauksia ei tosin tehty hyvin happamissa liuoksissa, sillä magnetiitin liukenemisen vaikutus tuloksiin haluttiin minimoida.

Kuvaajien muoto on tyypillinen amfoteeristen eli happoina- ja emäksinä toimimaan kykenevien oksidien, kuten magnetiitin, ζ -potentiaalin kuvaajalle happamuuden funktiona, ja se on ollut samankaltainen myös aiemmissa magnetiitin ζ -potentiaalia analysoivissa tutkimuksissa [4; 6; 10]. Korkeilla ja matalilla pH-arvoilla ζ -potentiaali riippuu vain vähän tai käänteisesti happamuudesta, mikä voidaan ainakin osittain selittää sillä, että pH-arvon muuttuessa magnetiittipartikkelien pinnalla vapaana olevat adsorptiopaikat täyttyvät sähkökineettiseen varaukseen vaikuttavilla osalajeilla. Lisäksi laimeissa elektrolyyttiliuoksissa liuoksen ionivahvuus kasvaa pH-titrauksen myötä korkeilla ja matalilla pH-arvoilla, mikä saattaa pienentää ζ -potentiaalin pH-riippuvuutta tai jopa muuttaa sen käänteiseksi. [4] Liuoksen ionivahvuuden kasvaminen

aiheuttaa kolloidipartikkelin pinnan kaksoiskerroksen tiivistymisen lähemmäksi partikkelin pintaa, kun bulkkiliuoksen vapaiden ionien konsentraation kasvaessa ne "varjostavat" pinnan varausta tehokkaammin [7].

Kuvan 6.5 mukaan *streaming*-potentiaalimittauksiin perustuvat ζ -potentiaalin arvot ovat kuitenkin hieman suurempia kuin Zetasizer-laitteella mitatut arvot. Tämä johtuu ainakin osittain siitä, että olosuhteet näissä mittauksissa olivat erilaiset. Molemmat mittaukset suoritettiin huoneenlämpötilassa, mutta happamuuden säätämiseen käytettiin näissä mittauksissa eri kemikaaleja. Lisäksi *streaming*-potentiaaliin perustuvat mittaukset suoritettiin hapettomissa ja Zetasizer-laitteella tehdyt mittaukset hapellisissa olosuhteissa. Hapellisissa olosuhteissa mittauksissa ajoliuokseen on hyvin todennäköisesti liuennot ilmasta hiilidioksidiä, mikä laskee liuoksen pH-arvoa ja vaikuttaa siten näyteliuoksen ionivahvuuteen. Liuoksen ionivahvuus on siten ollut mittauksissa erilainen, mikä vaikuttaa sähköiseen kaksoiskerrokseen ja ζ -potentiaalin arvoihin. Tosin Carlson *et al.* aikaisemmin tekemässä, hematiittia (Fe_2O_3) analysoivassa tutkimuksessa ilmasta näyteliuokseen liunneen hiilidioksidin havaittiin laskevan hematiitin ζ -potentiaalin itseisarvoa, mikä ei vastaa kuvan 6.5 tilannetta [37]. Toisaalta myös Zetasizer-laitteella mitattuihin arvoihin on suhtauduttava varauksella, koska mittauksia tehdessä havaittiin kolloidipartikkelien tarttuvan osittain näyteastian reunoille ja laskeutuvan sen pohjalle, mikä on saattanut aiheuttaa mittauksiin virhettä. Laskeutumisen vaikutusta ζ -potentiaaliin testattiin mittaamalla ζ -potentiaalia pH-arvolla 9,5 kuuden minuutin välein yhteensä 6 kertaa, jolloin saadut arvot olivat -44; -45,3; -50,7; -45,3; -44,5 ja -45,5 mV. Näiden mittausten perusteella sedimentaatiolla ei näyttäisi tässä ajassa olevan merkitystä ζ -potentiaalin arvoon, mutta tulosten välillä on muuten hieman hajontaa.

Edellä mainitusta huolimatta isoelektrisessä pisteessä eli sillä pH-arvolla, jolla ζ -potentiaali on nolla, ei näytä kuvan 6.5 perusteella olevan suurta eroa *streaming*-potentiaaliin perustuvien ja Zetasizer-laitteella tehtyjen mittausten välillä. *Streaming*-potentiaaliin perustuvissa mittauksissa pH_{iep} on välillä 4 - 5, kun taas Zetasizer-laitteella tehtyjen mittausten mukaan se on hieman alle neljä. Tulosten perusteella magnetiitin ζ -potentiaali on siis ammoniakkiliuoksessa huoneenlämpötilassa hapettomissa olosuhteissa negatiivinen, kun pH-arvo on yli 4 - 5 ja positiivinen pH-arvon ollessa alle sen. Näin ollen emäksisissä olosuhteissa ei magnetiittipartikkelien välillä vaikuttavien repulsiivvoimien vuoksi pitäisi tapahtua kolloidisten magnetiittipartikkelien yhteen liimautumista eikä sitä seuraavaa saostumista. Mikäli pinnat sekundaaripiirissä ovat positiivisia, voi magnetiitti kuitenkin saostua pinnoille sähköstaattisten attraktiivvoimien vuoksi.

Taulukkoon 6.3 on koottu joitakin viimeaikaisissa tutkimuksissa huoneenlämpötilassa magnetiitille mitattuja pH_{iep} :n arvoja. Taulukkoon on merkitty myös mittauksessa käytetty ajoliuos ja se, mihin sähkökineettiseen ilmiöön mittaus on perustunut.

Taulukko 6.3 Aikaisemmin tehdyissä tutkimuksissa huoneenlämpötilassa magnetiitille mitattuja pH_{iep} :n arvoja

pH_{iep}	Mittausmenetelmä	Ajoliuos	Viite
6,6	Elektroforeesi	0,0001 M KCl, pH:n säätö: HCl tai KOH	[1]
6,35	Elektroforeesi	0,0001 M KNO ₃ , pH:n säätö: HNO ₃ tai KOH	[4]
6,1	Elektroforeesi	0,001 M NaClO ₄ , pH:n säätö: HClO ₄ tai NaOH	[6]
5,6	Elektroforeesi	0,01 M NaClO ₄ , pH:n säätö: HClO ₄ tai NaOH	[6]
6,2	Elektroforeesi	0,1 M NaClO ₄ , pH:n säätö: HClO ₄ tai NaOH	[6]
6,6	Elektroforeesi	0,002 M NaNO ₃ , puskuri, pH:n säätö: HNO ₃ tai NaOH	[7]
5,5	Elektroforeesi	NaCl ja KNO ₃	[8]
5,0	Elektroforeesi	NaCl ja KNO ₃	[9]
6,0	Elektroforeesi	1 100 µg/kg NH ₃	[10]

Taulukon 6.3 perusteella aikaisemmissa tutkimuksissa magnetiitille mitattujen isoelektristen pisteiden välillä on ollut pientä vaihtelua. Tässä työssä magnetiitille huoneenlämpötilassa mitatut pH_{iep} :n arvot ovat hieman pienempiä kuin taulukoidut arvot. Kolloidihiukkasten suuren pinta-alan ja pinnan reaktiivisuuden vuoksi ζ -potentiaali reagoi herkästi vähäisiinkin epäpuhtauksiin liuoksessa, mikä näkyy mitatuissa ζ -potentiaalinarvoissa. [3] Erot taulukoitujen arvojen välillä saattavat johtua myös muun muassa näytteen esikäsittelystä, mittauksissa käytetystä ajoliuoksesta ja sen ionivahvuudesta, mittausmenetelmästä sekä siitä, onko mittauksissa käytetty materiaali synteettistä vai luonnon materiaalia, sillä kaikilla näillä on vaikutusta sähköiseen kaksoiskerrokseen ja siten myös ζ -potentiaalinarvoihin [4]. Koska ζ -potentiaali ei ole suoraan mitattava suure, tuloksiin vaikuttaa lisäksi mittaustulosten tulkintaan ja arviointiin käytetyt mallit [3].

6.2. Magnetiitin ζ -potentiaali ammoniakkiliuoksessa lämpötilan funktiona

Magnetiitin *streaming*-potentiaali mitattiin eri lämpötiloissa ammoniakkiliuoksissa, joiden pH oli säädetty huoneenlämpötilassa arvoon 9,2. Tarkoituksena oli verrata ζ -potentiaalia huoneenlämpötilassa korkeammissa lämpötiloissa mitattuihin arvoihin. Lämpötilan nostaminen osoittautui mittausten aikana kuitenkin hankalaksi, koska eristyksestä huolimatta laitteistossa ilmeni hyvin paljon lämpöhäviötä. Lisäksi lämpötilaa

nostettaessa paine-ero magnetiittipedin yli nousi ajoittain melko korkeaksi ja kävi mitta-laitteistossa paine-eron mittaamiseen käytetyn mittarin kalibrointialueen ulkopuolella. Koska mitatut *streaming*-potentiaalin arvot olivat hyvin pieniä, paine-eroa ei voitu pie-nentää magnetiitin määrää vähentämällä, joten sitä pienennettiin alentamalla virtausno-peutta, mutta tällöin lämpöhäviöt laitteistossa kasvoivat suuremmiksi. Magnetiitin ζ -potentiaali laskettiin niillä paine- ja potentiaalieroilla, joilla lämpötila näyteputkessa ei muuttunut. Kahdessa korotetuissa lämpötiloissa tehdyssä mittauksessa lämpötilat näyte-putkissa olivat keskimäärin 138,9 °C ja 143,4 °C. Edellisessä tapauksessa lämpötilaero putken päiden välillä oli 80,3 °C ja jälkimmäisessä 56,6 °C. Mitatut *streaming*-potentiaalin ja paine-eron arvot näillä alueilla sekä niiden suhteet on esitetty liitteissä 4 ja 5.

Zeta-potentiaalit laskettiin luvussa 6.1 kuvatulla tavalla. Magnetiitin ζ -potentiaalin arvot korotetuissa lämpötiloissa on koottu taulukkoon 6.4. Lisäksi tauluk-koon on merkitty taulukosta 6.1 magnetiitin ζ -potentiaalin arvot huoneenlämpötilassa ammoniakkiliuoksissa, joiden pH-arvot olivat 9,2.

Taulukko 6.4 Ammoniakkiliuoksessa mitatut ζ -potentiaalit eri lämpötiloissa

Lämpötila (°C)	Zeta-potentiaali (mV)
25	-42
25	-40
139	-2,3
143	-0,28

Taulukossa 6.4 esitettyjen arvojen mukaan magnetiitin ζ -potentiaali on näissä olosuh-teissa negatiivinen, mutta sen itseisarvo laskee lämpötilan funktiona. Kun lämpötila on 143 °C, ζ -potentiaali on jo hyvin lähellä nollaa eli magnetiitti näyttää saavuttavan isoelektrisen pisteensä lämpötilan noustessa hieman yli 143 °C:een. Tässä lämpötilassa liuoksen pH-arvo on Multeq High-Temperature Chemistry Calculator -ohjelmalla las-kettuna noin 6,81. Käytännössä lämpötilan noustessa kolloidisten magnetiittipartikkeli-en yhteen takertumisen todennäköisyys siis lisääntyy ja ne saattavat sen seurauksena alkaa saostua pinnoille. Toisaalta matalammissa lämpötiloissa tai 143 °C:ssa pH-arvon ollessa yli 6,81 magnetiitin ζ -potentiaali on negatiivinen eikä partikkelien yhteen taker-tumista pitäisi tapahtua. Tällöin magnetiittipartikkelit voivat kuitenkin muodostaa tiiviin oksidikerroksen sekundääripiirin pinnoille attraktiivisten sähköstaattisten vuorovaiku-tusten vuoksi, mikäli pinnat ovat positiivisesti varautuneita.

Aikaisemmin on tehty ainakin yksi tutkimus, jossa analysoitiin ζ -potentiaalia sekundääripiirissä käytettävien materiaalien pinnalla. Guillodo *et al.* tutki-vat *streaming*-virtaan perustuvalla menetelmällä ζ -potentiaalia neljän metalliseoksen (Alloy 600, 800, 690 ja hiiliteräs) pinnalla ammoniakki-, morfoliini- ja etanoliamiiniliu-oksessa lämpötilassa 280 °C, kun pH_{280 °C} oli 6. He havaitsivat kaikkien pintojen ζ -potentiaalien olevan kyseisissä olosuhteissa positiiviset lukuun ottamatta Alloy 600

morfoliiniliuoksessa (ζ -potentiaali -0,13 V) ja hiiliterästä ammoniakkiliuoksessa (ζ -potentiaali -0,15 V). Muut arvot vaihtelivat välillä 0,16 - 1,03 V. [10]

Aikaisempia tutkimuksia magnetiitin ζ -potentiaalista korkeissa lämpötiloissa on tehty vain hyvin vähän. Esimerkiksi Guillodo *et al.* havaitsivat elektroforeesiin perustuvassa menetelmässä kolloidisten magnetiittipartikkelien ζ -potentiaalin ammoniakkiliuoksessa lämpötilassa 150 °C $pH_{150\text{ °C}}$:n arvolla 6 - 6,1 olevan välillä -60 - (-90) mV [10]. Tulos poikkeaa tässä työssä lämpötilassa 143 °C mitatusta ζ -potentiaalin arvosta. Tässä työssä saadut tulokset poikkeavat myös Wesolowski *et al.* tekemän tutkimuksen tuloksista, joiden mukaan korkeissa lämpötiloissa oksidihiukkasen pinnan varaus olisi merkittävämpi kuin huoneenlämpötiloissa [11].

Vidojkovic *et al.* puolestaan havaitsivat tutkimuksessaan magnetiitin ζ -potentiaalin itseisarvon korkeissa lämpötiloissa laskevan lähellä isoelektristä pistettä hyvin nopeasti happamuuden funktiona [4]. Sama ilmiö on havaittavissa myös tämän tutkimuksen tuloksissa, joskin luotettavan arvion saamiseksi tarvittaisiin lisää mittauspisteitä. Käytännössä ζ -potentiaalin itseisarvon nopea lasku lähellä pH_{iep} :tä tarkoittaa, että korkeissa lämpötiloissa pH-arvon ollessa lähellä pH_{iep} :tä pH-arvon pienikin lasku saattaa aiheuttaa magnetiittipartikkelien yhteen keräytymisen ja saostumisen. Aikaisemmin julkaistuissa tutkimuksissa magnetiitille esitettyjä pH_{iep} - ja pH_{pzc} -arvoja on esitetty taulukossa 6.5.

Taulukko 6.5. Aikaisemmin julkaistuissa tutkimuksissa korotetuissa lämpötiloissa magnetiitille mitattuja pH_{iep} - tai pH_{pzc} -arvoja

Lämpötila (°C)	pH_{iep} tai pH_{pzc}	Mittausmenetelmä	Ajoliuos	Viite
150	5,6	Näytteen massan lisäykseen perustuva titraus	0,01 mol/kg KCl, pH:n säätö: HCl tai NaOH	[1]
150	5,25	Elektroforeesi	0,0001 M KNO ₃ , pH:n säätö: HNO ₃ tai KOH	[4]

Kuten taulukosta 6.5 nähdään, aikaisemmin julkaistuissa tutkimuksissa esitetyt pH_{iep} - ja pH_{pzc} -arvot 150 °C:ssa ovat hieman yli viisi. Aikaisemmissa tutkimuksissa on havaittu, että magnetiitin isoelektrinen piste ja nollavaraus-pH laskevat lämpötilan funktiona tiettyyn pisteeseen asti (noin 200 °C), jossa ne saavuttavat minimin ja alkavat sitten taas kasvaa. [1; 4] Kuvaajien muodon on havaittu seuraavan veden neutraalin pH-arvon muutosta lämpötilan funktiona eli veden ionitulon ($1/2 pK_w$) käyrän muotoa lämpötilan funktiona. Isoelektrisen pisteen ja nollavaraus-pH:n kuvaajat eivät kuitenkaan saavuta minimejään samalla lämpötilan arvolla kuin $1/2 pK_w$ -käyrä, joten kuvaajat leikkaavat $1/2 pK_w$ -käyrän jollakin lämpötilan arvolla. Barale *et al.* esittävät tutkimuksessaan tämän lämpötilan olevan magnetiitille noin 250 °C. Toisin sanoen heidän mukaansa alle 250 °C:een lämpötiloissa magnetiitin nollavaraus-pH on pienempi kuin neutraalin veden pH-arvo kyseisessä lämpötilassa. [1] Isoelektrisen pisteen riippuvuus lämpötilasta liittyy

kolloidipartikkelin pintaan sitoutuneen hapen protonaatio- ja deprotonaatioreaktioihin korkeammissa lämpötiloissa. [11] Kuvaajan muodon samankaltaisuus $1/2 \text{ pK}_w$ -käyrän kanssa voidaan selittää sillä, että veden ionitulon lämpötilariippuvuus aiheuttaa myös elektrolyyttiliuoksen happamuuden lämpötilariippuvuuden. [4]

6.3. Magnetiitin ζ -potentiaali amiiniliuoksissa

Magnetiitin ζ -potentiaali mitattiin etanoliamiini- ja morfoliiniliuoksissa huoneenlämpötilassa hapettomissa olosuhteissa. Liuosten pH-arvo oli 9,2. Zeta-potentiaalin arvot laskettiin jälleen lausekkeen (24) avulla. Mitatut paine- ja potentiaalierojen arvot sekä niiden suhteet laskuihin käytetyllä alueella on esitetty liitteessä 5 etanoliamiinille ja liitteessä 6 morfoliinille. Mitattujen arvojen perusteella lasketut ζ -potentiaalin arvot on esitetty taulukossa 6.6, johon on merkitty vertailun vuoksi myös magnetiitin ζ -potentiaali ammoniakkiliuoksessa taulukosta 6.1 lukuun ottamatta pH-arvolla 9,33 laskettua ζ -potentiaalia.

Taulukko 6.6. Zeta-potentiaalit (mV) huoneenlämpötilassa ammoniakki-, etanoliamiini- ja morfoliiniliuoksissa

Ammoniakki	Etanoliamiini	Morfoliini
-42	-60	-9,6
-40	-80	-13
	-170	-14

Taulukosta 6.6 nähdään, että sekä etanoliamiini- että morfoliiniliuoksissa mitatut ζ -potentiaalin arvot ovat negatiivisia. Zeta-potentiaalin itseisarvo morfoliiniliuoksessa on kuitenkin pienempi kuin etanoliamiiniliuoksessa. Ammoniakkiliuoksessa lasketut arvot ovat näiden välissä. Etanoliamiiniliuoksessa mitattu ζ -potentiaalin arvo -170 mV poikkeaa muista etanoliamiiniliuoksessa mitatuista arvoista, joten on syytä epäillä sen luotettavuutta. Mittauksen aikana *streaming*-potentiaalin arvojen havaittiin muuttuvan edestakaisin paine-eron pysyessä vakiona. Mittauksen lopussa kuvaaja oli tasainen, minkä vuoksi tulosten laskentaan käytettiin ainoastaan mittauksen lopussa saatuja arvoja, jotka on merkitty liitteessä 5 sivulla 61 esitettyihin kuvaajiin. Mitatun potentiaalieron vaihtelusta voidaan kuitenkin päätellä, että tässä tapauksessa mittauksiin käytetty elektrodi tai mittauslaitteisto ei ole toiminut halutulla tavalla.

Tulosten perusteella huoneenlämpötilassa kolloidisten magnetiittipartikkelien ζ -potentiaali vaikuttaa riippuvan happamuuden säätämiseen käytetystä kemikaalista. Morfoliiniliuoksessa ζ -potentiaalin itseisarvo on pienin, mikä viittaa siihen, että morfoliiniliuoksessa hiukkasilla on taulukossa 6.6 esitetyistä happamuuden säätökemikaaleista suurin taipumus takertua toisiinsa ja saostua pinnoille. Etanoliamiiniliuoksessa ζ -potentiaali on eniten negatiivinen, jolloin kolloidisten hiukkasten toisiinsa takertumisen todennäköisyys on pienin, mutta partikkelien ja positiivisesti varautuneiden pintojen väliset sähköstaattiset attraktiovoimat ovat suurempia kuin muissa esitetyissä liuoksissa.

Amiiniliuksissa magnetiitin ζ -potentiaalia on aikaisemmin tutkittu erittäin vähän, mutta Guillodo *et al.* analysoivat tutkimuksessaan kolloidisten magnetiittipartikkelien ζ -potentiaalia etanoliamiini- ja morfoliiniliuksissa pH-arvon ollessa 6 huoneenlämpötilassa ja korotetuissa lämpötiloissa. He saivat magnetiitin ζ -potentiaaliksi arvoksi huoneenlämpötilassa morfoliiniliuksissa -30 ± 10 mV ja etanoliamiiniliuksissa -32 ± 10 . Heidän mukaansa amiinilla ei siis ollut vaikutusta magnetiitin ζ -potentiaaliin, mikä on päinvastainen tulos verrattuna tässä työssä esitettyihin tuloksiin. Guillodo *et al.* eivät myöskään havainneet ζ -potentiaalissa ja lämpötilan välillä korrelaatiota, mikä on toisaalta ristiriidassa aikaisemmin tehtyjen magnetiitin isoelektristä pistettä ja nollavaraus-pH:ta lämpötilan funktiona analysoivien tutkimusten kanssa [1; 4; 10].

6.4. Virhetarkastelu

Tässä diplomityössä tehdyt mittaukset aloitettiin tutkimalla magnetiitin ζ -potentiaalia eri pH-arvoilla hapellisissa olosuhteissa huoneenlämpötilassa. Ajoliuksen happamuus säädettiin NaOH- ja H₂SO₄-liuosten avulla. Mittauksia suoritettiin yhteensä kuusi kappaletta seuraavilla pH-arvoilla: 4,51; 4,71; 6,81; 7,58; 8,87 ja 9,40. Saatuja tuloksia ei kuitenkaan voitu pitää luotettavina, koska tuloksia analysoitaessa ζ -potentiaalissa ei havaittu muuttuvan happamuuden funktiona juuri ollenkaan. Tästä pääteltiin, että edellisessä mittauksessa vallinneet olosuhteet ovat luultavasti vaikuttaneet magnetiittipartikkelien käyttäytymiseen seuraavassa mittauksessa. Todennäköisesti magnetiittipartikkelit eivät ole mittauksen aikana ehtineet muodostaa uutta tasapainoa olosuhteiden muuttuessa. Esimerkiksi Vereda *et al.* havaitsivat huoneenlämpötilassa tekemissään elektroforeesiin perustuvissa magnetiitin ζ -potentiaalimittauksissa, että tulokset olivat paremmin toistettavia, kun näyteliuosten pH oli asetettu halutuksi vuorokautta ennen varsinaista mittausta ja ainoastaan tarkennettu uudelleen mittauspäivänä [7]. Tässä työssä mitatut NaOH- ja H₂SO₄-liuksille lasketut tulokset päätettiin jättää huomiotta. Samalla mittausten suoritustapaa muutettiin siten, että jokaisen mittauksen jälkeen magnetiittipeti vaihdettiin uuteen.

Kaikista mittauksista pyrittiin tässä työssä tekemään kolme rinnakkaista ajoa, mutta kuten taulukon 5.1 arvoista havaitaan, tässä ei onnistuttu kaikkien liuosten kohdalla. NH₃-liuksissa korotetuissa lämpötiloissa ja huoneenlämpötilassa lukuun ottamatta pH-arvolla 9,2 tehtyjä mittauksia saatiin ζ -potentiaalille mitattua ainoastaan yksi arvo kullekin, minkä vuoksi näihin tuloksiin on syytä suhtautua varauksella. Tulosten luotettavuuden parantamiseksi tulisi niille tehdä toistomittauksia. Toistojen puuttuminen edellä mainituissa olosuhteissa johtuu siitä, että kyseisissä olosuhteissa mittauksia oli erittäin hankala toistaa. Tämä voi johtua esimerkiksi siitä, että olosuhteet mittauksessa ovat sellaiset, että ollaan lähellä isoelektristä pistettä, jolloin hiukkaset ovat epästabiileja. Tulosten heikko toistettavuus pH-arvon ollessa välillä 6 - 8 havaittiin myös esimerkiksi Vereda *et al.* tekemässä tutkimuksessa [7].

Mahdollisen virhelähteen tuloksiin aiheuttaa magnetiittipedin paksuuden mittaaminen. Magnetiittipartikkelit olivat näyteputken pakkaamisvaiheessa kuivia ja

toisistaan irrallisia partikkeleita, mutta pumpattaessa niiden läpi ajoliuosta, ne tiivistyivät ja muodostivat "tulpan" näyteputkeen. Mitattaessa magnetiittipedin paksuutta ajon jälkeen, sille saatiin hieman erilaisia arvoja myös samoissa olosuhteissa tehdyillä mittauksilla. Tämä saattaa aiheutua epätarkkuudesta magnetiittipedin paksuuden mittaauksessa tai magnetiittipedin erilaisesta pakkautumisesta ajojen välillä. Esimerkiksi ammoniakiliuoksissa huoneenlämpötilassa suoritetuissa mittauksissa erot olivat jopa yhden senttimetrin luokkaa, mikä aiheuttaa tuloksiin noin 20 %:n virheen.

Virhettä mittaustuloksiin saattaa aiheuttaa myös typpikuplituksesta huolimatta ajoliuokseen mahdollisesti liukeneva happi. Erityisesti happi voi vaikuttaa mittaustuloksiin korotetuissa lämpötiloissa, koska se voi aiheuttaa magnetiitin hapettumista, jolloin mitatun ζ -potentiaalin arvo muuttuu. Korkeissa lämpötiloissa magnetiitti saattaa hapettua esimerkiksi hematiitiksi, joka on väriltään ruosteen ruskeaa. Wesolowski *et al.* havaitsivat tutkimuksessaan magnetiitin hapettuvan hematiitiksi yli 100 °C:n lämpötiloissa [11]. Tässä työssä havaittiin korotetuissa lämpötiloissa suoritettujen ajojen jälkeen mittauslaitteistoa purettaessa, että väriltään mustan magnetiitin pintaan oli mittauksen aikana muodostunut väriltään ruosteen ruskea saostuma. Se oli todennäköisesti hematiittia. Saostuman määrä oli kuitenkin hyvin pieni. Silmämääräisesti arvioituna sen pinta-ala oli noin 5 % magnetiitin pinta-alasta, joten sen aiheuttama virhe tuloksiin on luultavasti pieni.

Tulosten satunnaista virhettä voivat aiheuttaa esimerkiksi satunnaiset häiriöt elektrodien tai sähköisten mittalaitteiden toiminnassa. Tällaisten virhelähteiden epäiltiin vaikuttaneen tässä työssä yhteen ammoniakille ja yhteen etanoliamiinille huoneenlämpötilassa mitattuun ζ -potentiaalin arvoon. Nämä arvot jätettiin tulosten tarkastelun ulkopuolelle.

Mittausten suurimmat virhelähteet ovat todennäköisesti ajoliuoksen happamuuden mittaaminen ja keraamisen suodattimen ζ -potentiaalin vaikutus tuloksiin. Ajoliuoksen happamuuden mittaaminen toistettavasti laimeissa happo- ja emäsluoksissa on lähtökohtaisesti hankalaa pH-mittarin huonon herkkyyden ja ilmasta liukenevan hiilidioksidin vuoksi. Liuosten happamuus voi myös muuttua ajon aikana happamuuden säätöön käytetyn yhdisteen haihtuessa. Korkeissa lämpötiloissa vesiliuosten pH-arvo muuttuu lämpötilan funktiona, koska veden ionitulo riippuu lämpötilasta. Lisäksi korkeissa lämpötiloissa happamuuden mittaaminen perinteisillä pH-mittareilla ei onnistu. Tämän vuoksi ajatuksena oli, että pH-arvo selvitetään tässä työssä mittaamalla vetyvii-valle polarisoidun Pd-elektrodin potentiaalia referenssielektrodin potentiaalia vasten ja laskemalla pH-arvo Nernstin yhtälön avulla. Mittauksia suoritettaessa kuitenkin huomattiin potentiaalin kuvaajassa aika ajojen satunnaisia muutoksia, joiden epäiltiin johtuvan häiriöistä elektrodien toiminnassa tai niiden kytkennöissä. Lisäksi referenssielektrodi lakkasi aika ajojen toimimasta ja sen toimintakyky heikkeni mittausten edetessä mittauslaitteiston paineenvaihteluiden vuoksi. Referenssielektrodin suojaamiseksi paineenvaihteluilta se eristettiin muusta piiristä mittauslaitteistoon asennetun ylimääräisen venttiilin avulla. Venttiili suljettiin aina, kun mittauslaitteiston painetta nostettiin typen

avulla ja avattiin vasta, kun paine oli nostettu mittauksessa käytettyyn taustapaineen arvoon.

Elektrodien toimintaa kuitenkin epäiltiin, joten niiden sijaan ajoliuoksen happamuus säädettiin pH-mittarin avulla huoneenlämpötilassa ja happamuuden muutosta ajon aikana seurattiin mittaamalla ulostulevan ja korkeissa lämpötiloissa suoritettujen mittausten jälkeen takaisin huoneenlämpötilaan jäähdytetyn liuoksen pH-arvoa. Arvon havaittiin laskevan hieman ajon aikana, mikä johtui luultavasti happamuuden säätöön käytetyn yhdisteen haihtumisesta laitteistoon pumpattavassa liuoksessa. Ajoliuoksen pH-arvolle korotetuissa lämpötiloissa saatiin arvio laskemalla se pH:n laskentaohjelman avulla.

Tuloksia laskettaessa oli tarkoitus vähentää mitatuista paine- ja potentiaallieroista keraamisen suodattimen aiheuttamat paine- ja potentiaallierot. Tämä on mahdollista ainoastaan niillä mittausalueilla, joilla parametrit eivät muutu, eli alueilla, joilla mitatut parametrit ovat stabiloituneet ja virtausnopeus on vakio, koska paine ja potentiaali reagoivat virtausnopeuden muutokseen eri tavoin. Tässä työssä mittauksia, joissa virtausnopeus pysyy vakiona, on kuitenkin vain kolme kappaletta, joten niistä ei saada luotettavaa arviota tästä. Myöskään suodattimen aiheuttamaa impedanssia ei saatu vähennettyä tuloksista, koska se olisi vaatinut impedanssimittauksia magnetiittipedin lisäksi tilanteelle, jossa mittauslaitteistoon on asennettu ainoastaan suodatin ilman magnetiittia sekä pelkälle liuokselle ilman suodatinta ja magnetiittia. Tässä työssä esitetyt tulokset on siis laskettu siten, että niihin sisältyy mittauslaitteistoon asennetun keraamisen suodattimen aiheuttama ζ -potentiaali. Suodattimen aiheuttamaa virhettä tuloksiin voidaan arvioida esimerkiksi herkkyysanalyysin avulla. Jos oletetaan, että keraaminen suodatin aiheuttaa magnetiittipedin yli mitattuun paine-eroon esimerkiksi 10 % kasvun, pienenee magnetiitin ζ -potentiaalin itseisarvo 9,1 %.

Tulosten tilastollisen luotettavuuden parantamiseksi tulisi eri olosuhteissa tehdä useampia toistomittauksia. Lisäksi pH-arvon mittaaminen aiheuttaa tuloksiin todennäköisesti mitatuista suureista suurimman virheen, joten ajoliuoksen ionivahvuuden selvittämiseksi olisi hyvä mitata esimerkiksi liuoksen johtokyky. Impedanssin arvoja mitattaessa olisi huomioitava liuoksen ja suodattimen aiheuttama resistanssi, joten impedanssi tulisi mitata samalla koejärjestelyllä useampaan kertaan siten, että laitteistoon on pakattu magnetiittipeti ja siten, että magnetiittia ei ole lisätty laitteistoon sekä ilman suodatinta.

7. JOHTOPÄÄTÖKSET

Tässä diplomityössä tutustuttiin kolloidimuotoisten magnetiittipartikkelien saostumiseen vaikuttaviin tekijöihin ja hiukkasten saostumiseen vaikuttavan ζ -potentiaalin mittaamiseen soveltuviin kokeellisiin menetelmiin. Lisäksi kolloidisten magnetiittipartikkelien ζ -potentiaalia tutkittiin erilaisissa olosuhteissa käyttäen *streaming*-potentiaaliin perustuvaa menetelmää.

Tulosten vertailemiseksi kaupallisella laitteella huoneenlämpötilassa happellisissa olosuhteissa mitattuun ζ -potentiaaliin suoritettiin ensin mittauksia huoneenlämpötilassa happellisissa olosuhteissa erilaisilla natriumhydroksidi- ja rikkihappoliuksilla säädetyillä pH-arvoilla. Saatuja tuloksia ei kuitenkaan voitu pitää luotettavina, koska oli syytä epäillä, että mittaustilanteessa magnetiitti ei ollut vielä ehtinyt saavuttaa tasapainotilaa ajoliuoksessa, jolloin edellisellä ajolla oli luultavasti vaikutusta mittaustuloksiin.

Karkean arvion saamiseksi *streaming*-potentiaaliin perustuvasta mittausmenetelmästä päätettiin verrata tässä työssä huoneenlämpötilassa hapettomissa olosuhteissa erilaisilla pH-arvoilla ammoniakkiliuoksessa suoritettuja mittauksia kaupallisella laitteella mitattuihin ζ -potentiaalin arvoihin. Merkitsemällä lasketut ζ -potentiaalin arvot happamuuden funktiona havaittiin, että *streaming*-potentiaalimittauksiin perustuvat ja kaupallisella laitteella mitatut ζ -potentiaalin kuvaajat muistuttivat toisiaan, mutta kaupallisella laitteella mitatut arvot olivat enemmän negatiivisia. Zeta-potentiaalin arvoihin vaikuttavia tekijöitä on useita, mutta havaittu ilmiö voidaan ainakin osittain selittää sillä, että olosuhteet kaupallisella laitteella tehdyissä mittauksissa olivat erilaiset kuin *streaming*-potentiaaliin perustuvissa mittauksissa.

Ammoniakkiliuoksessa huoneenlämpötilassa suoritetuissa mittauksissa magnetiitti ei aivan ehtinyt saavuttaa isoelektristä pistettään, mutta happamuuden funktiona piirretyn ζ -potentiaalin kuvaajan perusteella pH_{iep} näyttäisi olevan välillä 4 - 5. Tulosten perusteella magnetiitin ζ -potentiaali on ammoniakkiliuoksessa huoneenlämpötilassa hapettomissa olosuhteissa negatiivinen, kun pH-arvo on yli 4 - 5 ja positiivinen pH-arvon ollessa matalampi. Näin ollen emäksisissä olosuhteissa ei magnetiittipartikkelien välillä vaikuttavien repulsiovoimien vuoksi pitäisi tapahtua kolloidisten magnetiittipartikkelien yhteen liittymistä eikä siitä johtuvaa saostumista. Mikäli pinnat sekundaäripiirissä ovat positiivisia, voi magnetiitti kuitenkin saostua pinnoille sähköstaattisten attraktiovoimien vuoksi.

Magnetiitin ζ -potentiaalia tutkittiin huoneenlämpötilan lisäksi lämpötiloissa 139 °C ja 143 °C. Olosuhteet olivat hapettomat ja liuoksen pH säädettiin ammoniakin avulla huoneenlämpötilassa arvoon 9,2. Korotetuissa lämpötiloissa tämä vastasi arvoja $\text{pH}_{139^\circ\text{C}} = 6,86$ ja $\text{pH}_{143^\circ\text{C}} = 6,81$. Tulosten perusteella magnetiitin ζ -potentiaali on näissä olosuhteissa negatiivinen ja sen itseisarvo laskee lämpötilan kasvaessa. Mitattujen arvojen mukaan magnetiitin isoelektrinen piste saavutetaan lämpötilan noustessa hieman yli

143 °C:een. Käytännössä tämä tarkoittaa sitä, että lämpötilan noustessa kolloidisten magnetiittipartikkelien yhteen kiinnittymisen todennäköisyys kasvaa ja ne saattavat siksi alkaa saostua pinnoille. Toisaalta matalammissa lämpötiloissa tai 143 °C:ssa pH-arvon ollessa yli 6,81 magnetiitin ζ -potentiaali on negatiivinen eikä yhteen takertumista pitäisi tapahtua. Tällöin magnetiittipartikkelit voivat kuitenkin muodostaa oksidikerroksen sekundääripiirin pinnoille attraktiivisten sähköstaattisten vuorovaikutusten vuoksi. Esimerkiksi Guillodo *et al.* osoittivat aikaisemmin julkaisemassa tutkimuksessaan, että ζ -potentiaali on positiivinen Alloy 600-, 800-, 690- ja hiiliteräksen pinnalla pH_{280°C}:n ollessa 6 ammoniakki-, morfoliini- ja etanoliामीiniliuoksissa lukuunottamatta Alloy 600 morfoliiniiliuoksessa ja hiiliterästä ammoniakkiliuoksessa.

Aikaisempia tutkimuksia magnetiitin ζ -potentiaalista korkeissa lämpötiloissa on tehty vain hyvin vähän, mutta muutaman tutkimuksen mukaan magnetiitin isoelektrinen piste riippuu lämpötilasta. Niiden mukaan pH_{iep}:n kuvaaja lämpötilan funktiona on samanmuotoinen kuin neutraalin veden pH -käyrä lämpötilan funktiona eli lämpötilan noustessa pH_{iep} ensin laskee, saavuttaa minimin jollakin lämpötilan arvolla ja alkaa sitten nousta.

Tässä työssä huoneenlämpötilassa ja hapettomissa olosuhteissa amiiniliuoksissa tehtyjen mittausten mukaan magnetiitin ζ -potentiaali pH-arvolla 9,2 on sekä etanoliामीini- että morfoliiniiliuoksissa negatiivinen. Itseisarvoltaan ζ -potentiaali on kuitenkin paljon suurempi etanoliामीiniliuoksessa kuin morfoliiniiliuoksessa. Zeta-potentiaali ammoniakkiliuoksessa näyttäisi sijoittuvan näiden väliin. Tulosten perusteella näyttää siis siltä, että ainakin huoneenlämpötilassa kolloidisten magnetiittipartikkelien saostumiseen voidaan vaikuttaa happamuuden säätökemikaalia muuttamalla. Toisaalta Guillodo *et al.* tutkimuksessaan saamat tulokset poikkeavat tämän tutkimuksen tuloksista. Niiden mukaan magnetiitin ζ -potentiaali huoneenlämpötilassa on morfoliini- ja etanoliामीiniliuoksissa lähes yhtä suuri ja itseisarvoltaan pienempi kuin ζ -potentiaalin itseisarvo ammoniakkiliuoksessa.

Magnetiitin ζ -potentiaalin selvittämiseksi korkeissa lämpötiloissa tarvitaan lisää mittauksia, sillä tässä työssä tehtyjä mittauksia on vain muutamia ja saadut tulokset poikkeavat toisistaan. Koska olosuhteet vaikuttavat ζ -potentiaalin arvoon, mittaussuhteet tulee valita siten, että ne vastaavat niitä olosuhteita, joista kulloinkin ollaan kiinnostuneita. Lisäksi tässä työssä tehtyjen mittausten perusteella vaikuttaa siltä, että happamuuden säätökemikaalit vaikuttavat kolloidisten magnetiittipartikkelien ζ -potentiaalin arvoon, joten erilaisia happamuuden säätökemikaaleja eri lämpötiloissa tulisi tutkia lisää. *Streaming*-potentiaaliin perustuvan menetelmän lisäksi voitaisiin määrittää magnetiitin ζ -potentiaali esihapetetun metallilevyn pinnalla *streaming*-virtaan perustuvalla menetelmällä. Tämä mahdollistaisi magnetiitin ζ -potentiaalin määrittämisen sen ollessa sitoutuneena metallin pintaan, mikä antaisi lisää tietoa sekundääripiirissä pinnoilla tapahtuvista ilmiöistä.

LÄHTEET

- [1] Barale, M., Mansour, C., Carrette, F., Pavageau, E.M., Catalette, H., Lefèvre, G., Fedoroff, M. & Cote, G. Characterization of the surface charge of oxide particles of PWR primary water circuits from 5 to 320 °C. *J. Nucl. Mater.* 381(2008), pp. 302 - 308.
- [2] Elimelech, M., Gregory, J., Jia, X. & Williams, R.A. Particle Deposition and Aggregation: Measurement, Modelling and Simulation. 1st ed. USA 1995, Butterworth-Heinemann. 441 p.
- [3] Delgado, A.V., González-Caballero, F., Hunter, R.J., Koopal, L.K. & Lyklema, J. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. *J. Colloid Interface Sci.* 309(2007), pp. 194 - 224.
- [4] Vidojkovic, S., Rodriguez-Santiago, V., Fedkin, M.V., Wesolowski, D.J. & Lvov, S.N. Electrophoretic mobility of magnetite particles in high temperature water. *Chem. Eng. Sci.* 66(2011), pp. 4029 - 4035.
- [5] Lipka, J., Slugen, V., Toth, I., Hascik, J. & Lehota, M. Phase Analysis of Corrosion Products from Nuclear Power Plants. *Hyperfine Interact.* 139/149(2002), pp. 501 - 511.
- [6] Sun, Z.-X., Su, F.-W., Forsling, W. & Samskog, P.-O. Surface Characteristics of Magnetite in Aqueous Suspension. *J. Colloid Interface Sci.* 197(1998), pp. 151 - 159.
- [7] Vereda, F., de Vicente, J. & Hidalgo-Álvarez, R. Colloidal characterization of micron-sized rod-like magnetite particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 319(2008), pp. 122 - 129.
- [8] Plaza, R.C., Arias, J.L., Espín, M., Jiménez, M.L. & Delgado, A.V. Aging Effects in the Electrokinetics of Colloidal Iron Oxides. *J. Colloid Interf. Sci.* 245(2002), pp. 86 - 90.
- [9] Erdemoglu, M. & Sarikaya, M. Effects of heavy metals and axalate on the zeta potential of magnetite. *J. Colloid Interf. Sci.* 300(2006), pp. 795 - 804.
- [10] Guillodo, M., Barale, M., Brun, C., Long, A., Trevin, S., Dupuis, F., Rodet, I. & Corredera, G. Steam Generator Fouling Assessment by HT Zeta Potential Measurements of Bundle Materials. Proceedings of the Nuclear Plant Chemistry Conference, Berlin, Germany, September 15 - 18, 2008.

- [11] Wesolowski, D.J., Machesky, M.L., Palmer, D.A. & Anovitz, L.M. Magnetite surface charge studies to 290 °C from in situ pH titrations. *Chem. Geol.* 167(2000), pp. 193 - 229.
- [12] World Nuclear Association. Nuclear Power in the World Today [WWW]. Päivitetty: helmikuu 2011 [viitattu: 11.1.2012]. Saatavissa: <http://www.world-nuclear.org/info/inf01.html>.
- [13] World Nuclear Association. Nuclear share figures, 2000-2010 [WWW]. Päivitetty: kesäkuu 2011 [viitattu: 11.1.2012]. Saatavissa: <http://www.world-nuclear.org/info/nshare.html>.
- [14] World Nuclear Association. Nuclear Power Today [WWW]. [Viitattu: 11.1.2012]. Saatavissa: <http://www.world-nuclear.org/why/nuctoday.html>.
- [15] World Nuclear Association. Nuclear Power in Finland [WWW]. Päivitetty: December 2011 [viitattu: 11.1.2012]. Saatavissa: <http://www.world-nuclear.org/info/inf76.html>
- [16] Säteilyturvakeskus. Tutkimusreaktorit [WWW]. Päivitetty: 9.12.2011 [viitattu: 23.1.2011]. Saatavissa: https://www.stuk.fi/ydinturvallisuus/ydinvoimalaitokset/tutkimusreaktorit/fi_FI/tutkimusreaktorit/.
- [17] World Nuclear Association. The Nuclear Renaissance [WWW]. Päivitetty: elokuu 2011 [viitattu: 11.1.2012]. Saatavissa: <http://www.world-nuclear.org/info/inf104.html>.
- [18] Ministry of Employment and the Economy, Energy Department. Helsinki. September 2011. Nuclear Energy in Finland. 35 p.
- [19] Teollisuuden Voima Oyj. Painevesireaktorin toimintaperiaate. [WWW]. [Viitattu: 19.10.2011]. Saatavissa: <http://www.tvo.fi/www/page/256/>.
- [20] World Nuclear Association. Cooling power plants [WWW]. Päivitetty: marraskuu 2011 [viitattu: 11.1.2012]. Saatavissa: http://www.world-nuclear.org/info/cooling_power_plants_inf121.html.
- [21] Odar, S. & Nordmann, F. PWR and VVER Secondary System Water Chemistry - Stand Alone Report. Sweden, 2010, Advanced Nuclear Technology International. 13 p.
- [22] Turner, C.W. Implications of Steam Generator Fouling on the Degradation of Material and Thermal Performance. 15th International Conference on Environmental Deg-

radation of Materials in Nuclear Power Systems - Water reactors, Colorado Springs, USA, August 7 - 11, 2011.

[23] Hart, R.S. CANDU Technical Summary. October 1997. 58 p.

[24] Sawicki, J.A., Price, J. & Brett, M.E. Corrosion-product inventory: the Bruce-B secondary system. CANDU Maintenance Conference 1995.

[25] Green, S.J. & Hetsroni, G. PWR Steam Generators. *Int. J. Multiphase Flow* 21(1995), pp. 1 – 97.

[26] McCafferty, E. Introduction to Corrosion Science. 1st ed. New York 2010, Springer Science + Business Media. 575 p.

[27] Murtomäki, L., Kallio, T., Lahtinen, R. & Kontturi, K. Sähkökemia. 1. painos. Jyväskylä, 2009, Kopijyvä Oy. 214 s.

[28] Frayne, C. Boiler Water Treatment: Principles and Practice. 1st ed. New York 2002, Chemical Publishing Co. Inc. 771 p.

McCafferty, E. 26. 1st ed. New York 2010, Springer Science + Business Media. 575 p.

[29] Vidqvist, M. Kattilavesikemikaalit -hydratsiini, ammoniakki vai amiinit? *Promaint* 2(2008), s. 26 - 29.

[30] Jayaweera, P. & Hettiarachchi, S. Determination of zeta potential and pH of zero charge of oxides at high temperatures. *Rev. Sci. Instrum.* 64(1993)2, pp. 524 - 528.

[31] Pat. US 5280250. Method and apparatus for measuring ζ potential of a substance at high temperature. Electric Power Research Institute, Inc., Palo Alto, California. (Jayaweera, P. & Hettiarachchi, S.). Appl. No 769174, 30.9.1991. (18.1.1994). 10 p.

[32] Barnes, G.T. & Gentle, I.R. Interfacial Science: An Introduction. 1st ed. New York 2005. Oxford University Press Inc. 247 p.

[33] Holmberg, K., Shah, D.O. & Schwuger, M.L. Handbook of Applied and Colloid Chemistry. 1st ed. London 2002. John Wiley & Sons Ltd. 515 p.

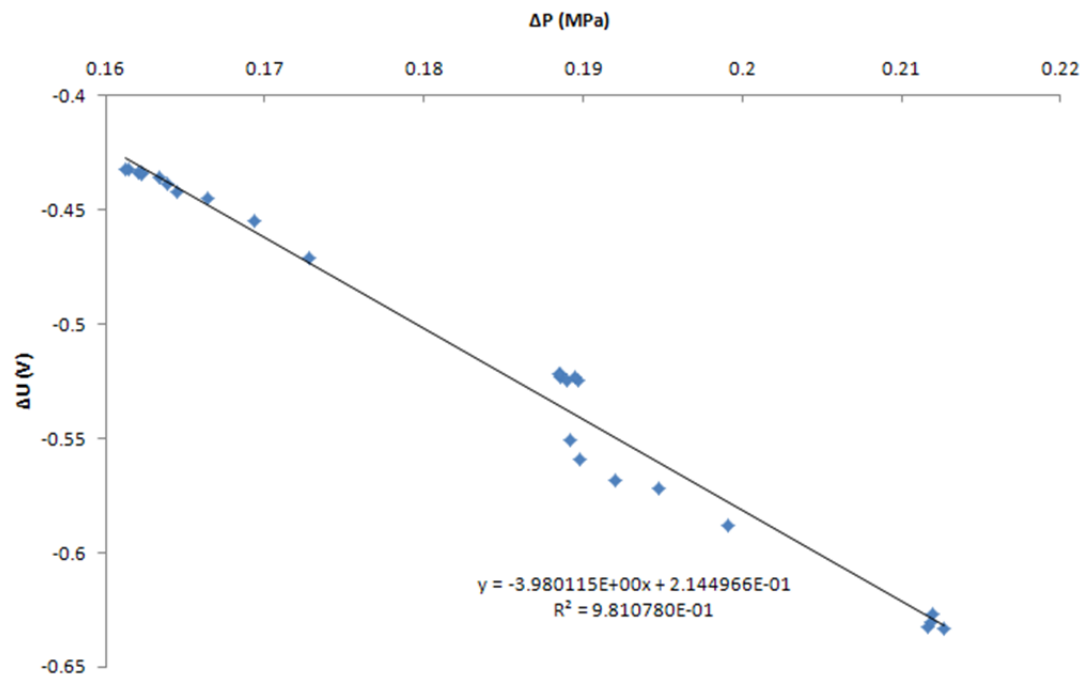
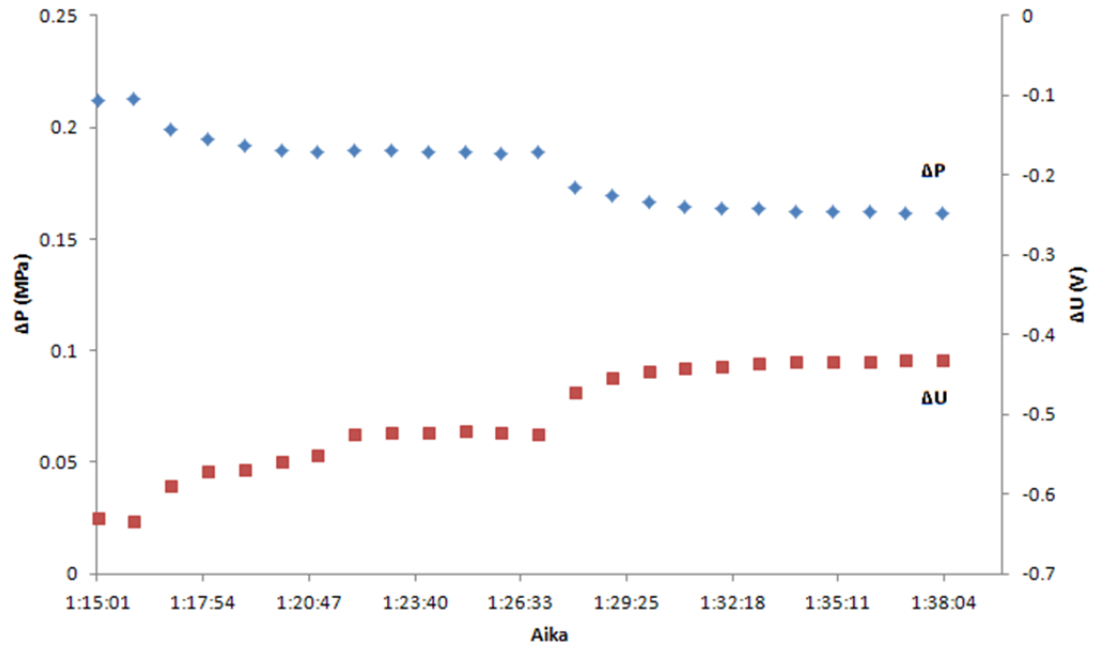
[34] Gamry Instruments. EIS300TM Electrochemical Impedance Spectroscopy Software. Product Brochure. 4 p.

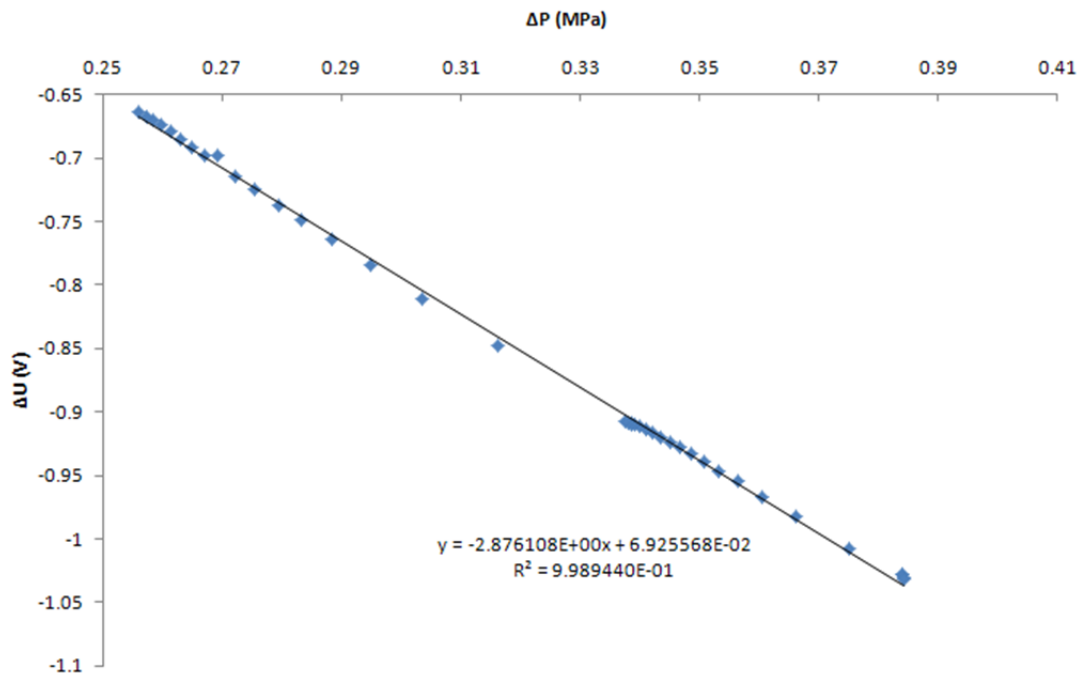
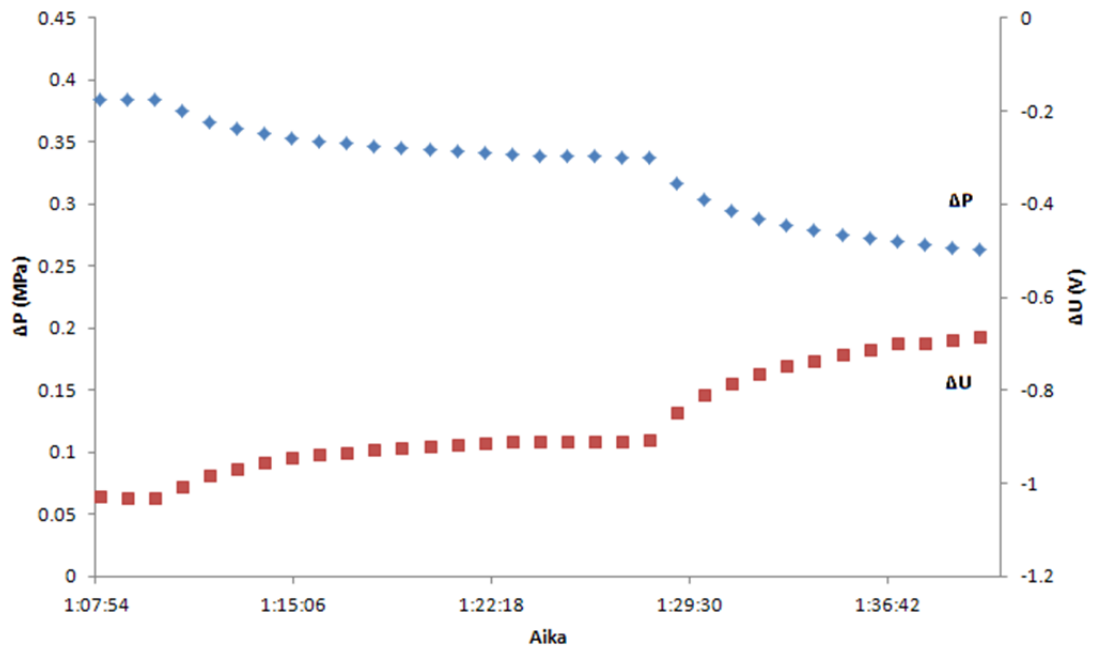
[35] Permittivity of free space. In: Haynes, W.M. (ed). CRC Handbook of Chemistry and Physics, 92nd ed. Boca Raton 2012, CRC Press/Taylor and Francis.

[36] Thermophysical properties of water and steam. In: Haynes, W.M. (ed). CRC Handbook of Chemistry and Physics, 92nd ed. Boca Raton 2012, CRC Press/Taylor and Francis.

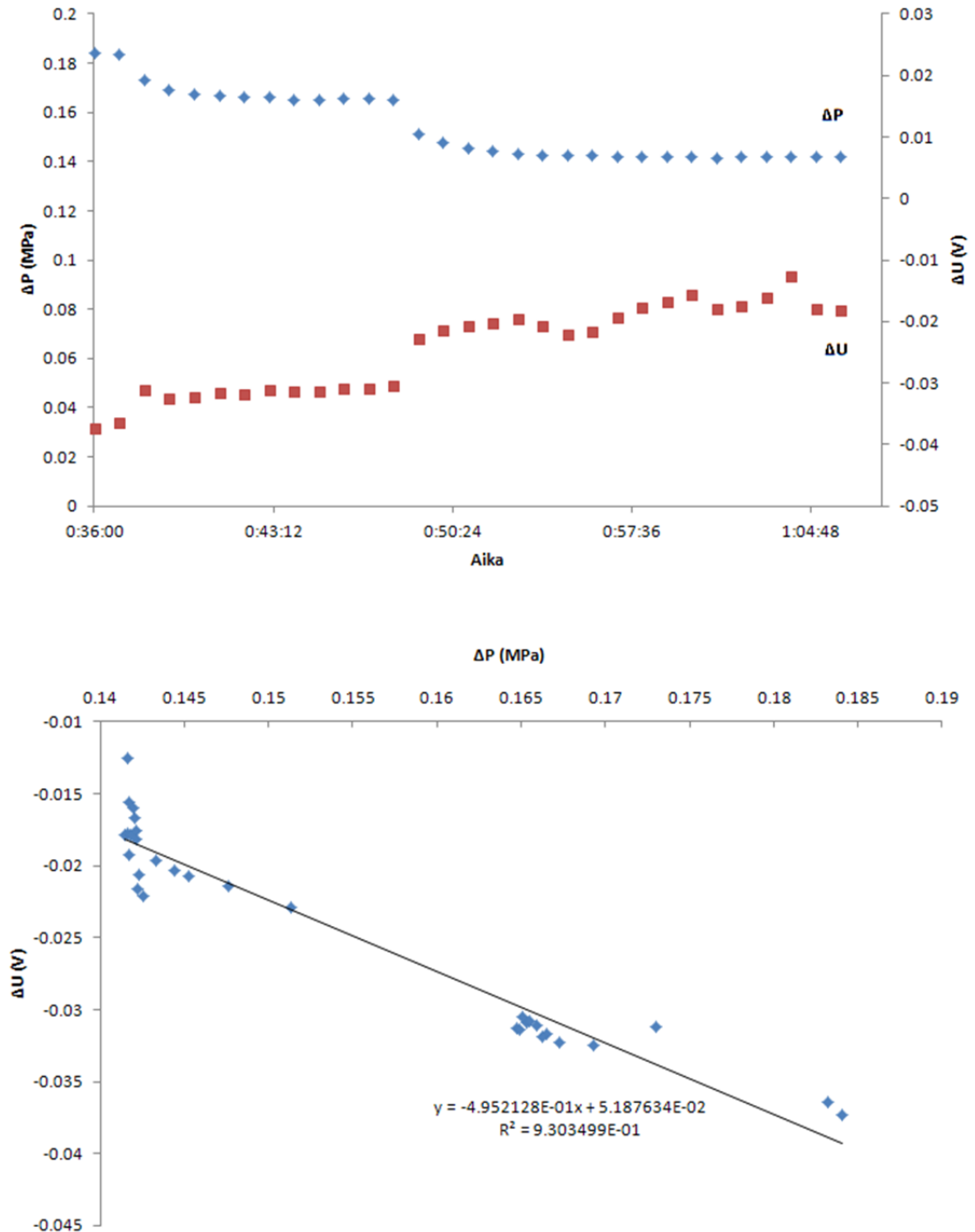
[37] Carlson, J.J. & Kawatra, S.K. Effects of CO₂ on the zeta potential of hematite. *Int. J. Miner. Process.* 98(2011)1 - 2, pp. 8 - 14.

LIITE 1: ΔU :N JA ΔP :N ARVOT SEKÄ NIIDEN SUHDE AMMONIAKKILIUKSISSA (PH 9,2 JA PH 9,3) HUONEENLÄMPÖTILASSA

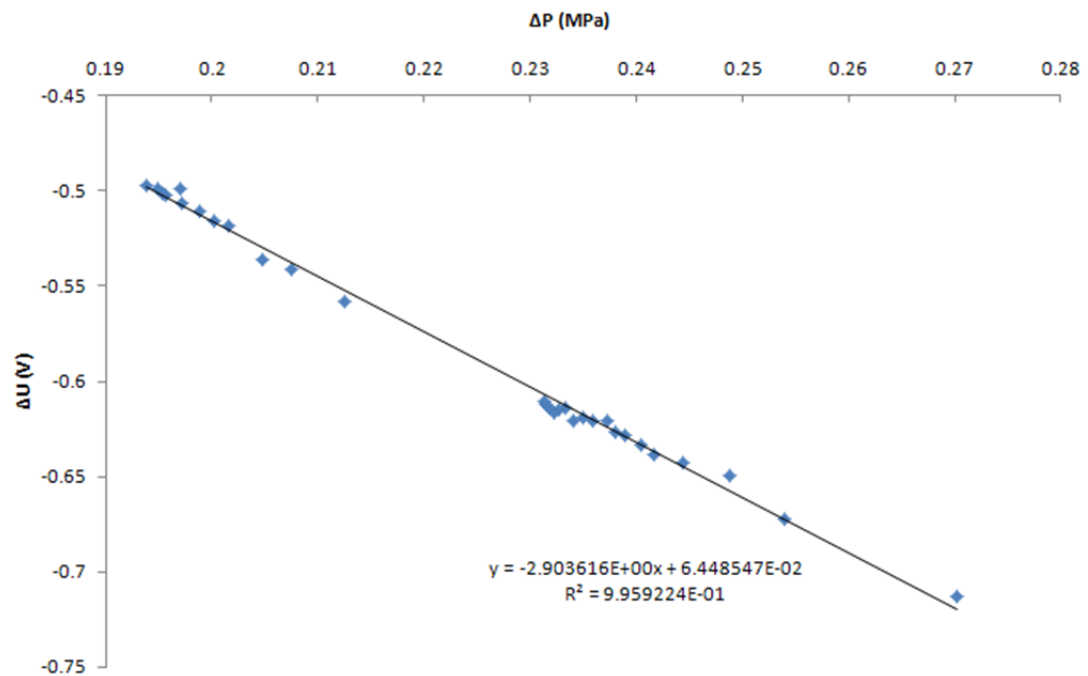
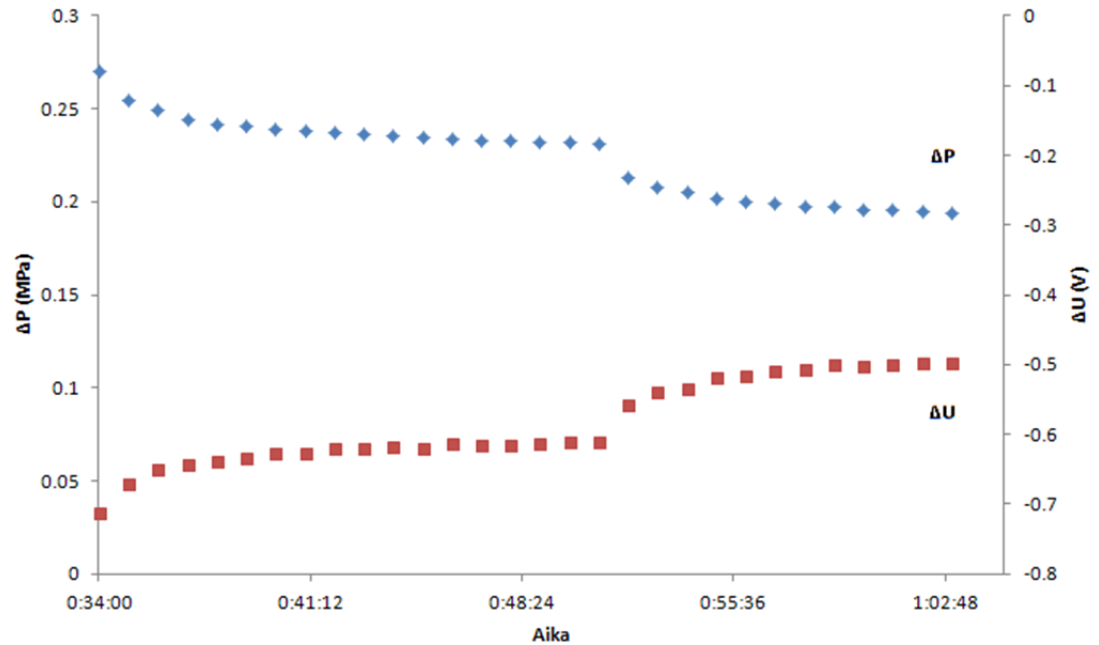




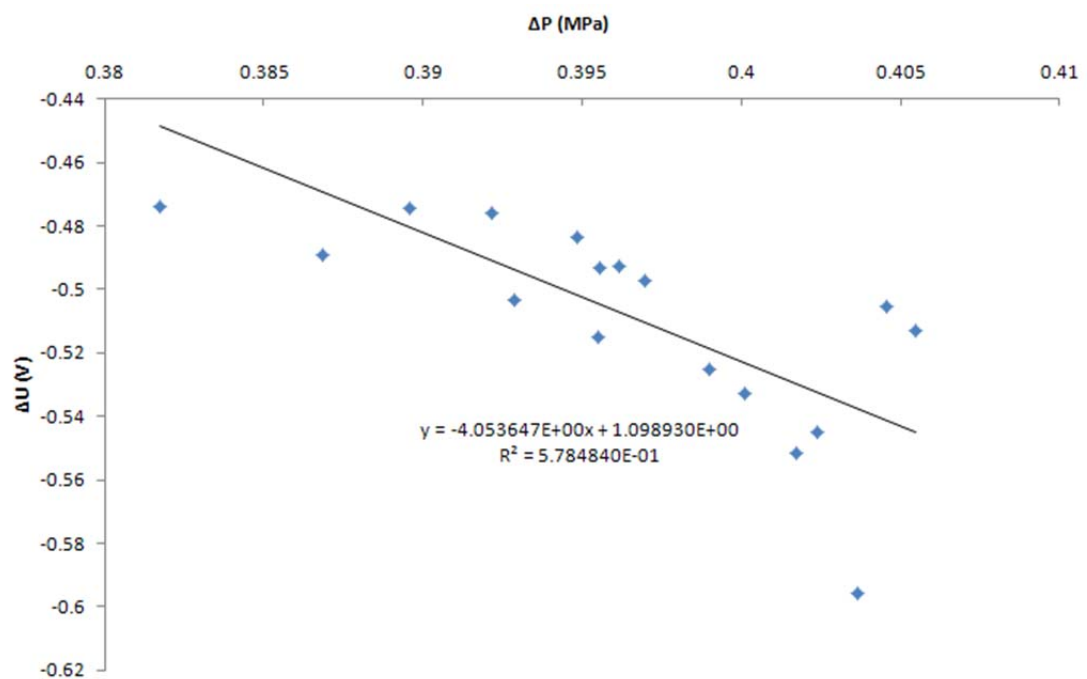
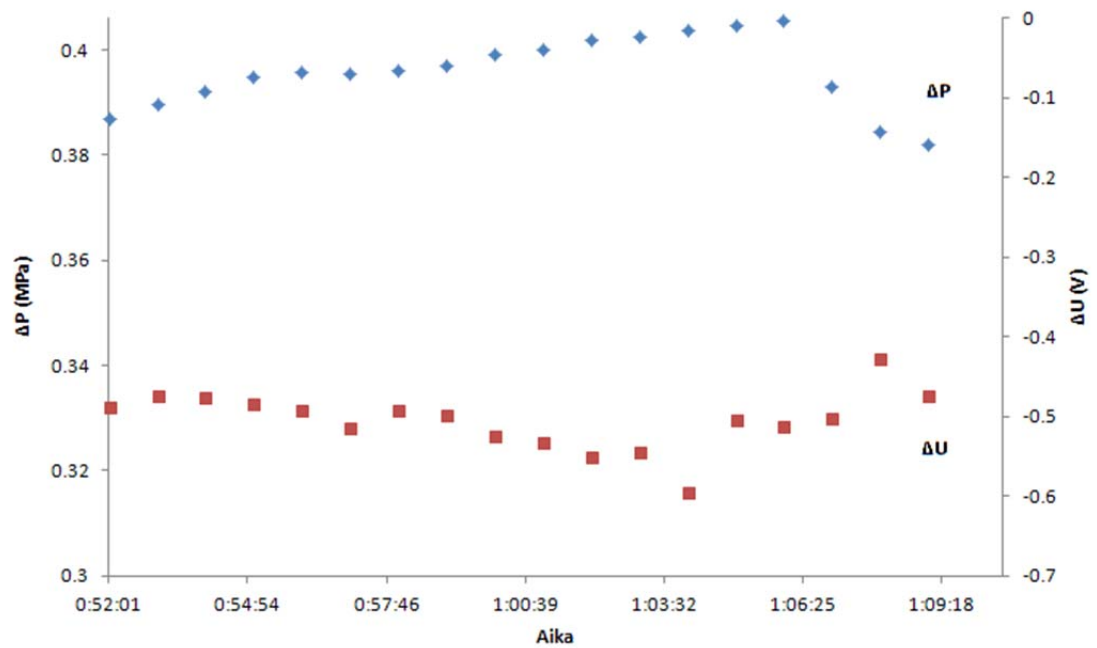
LIITE 2: ΔU :N JA ΔP :N ARVOT SEKÄ NIIDEN SUHDE AMMONIAKKILIUKSESSA (PH 4,8) HUONEENLÄMPÖTILASSA



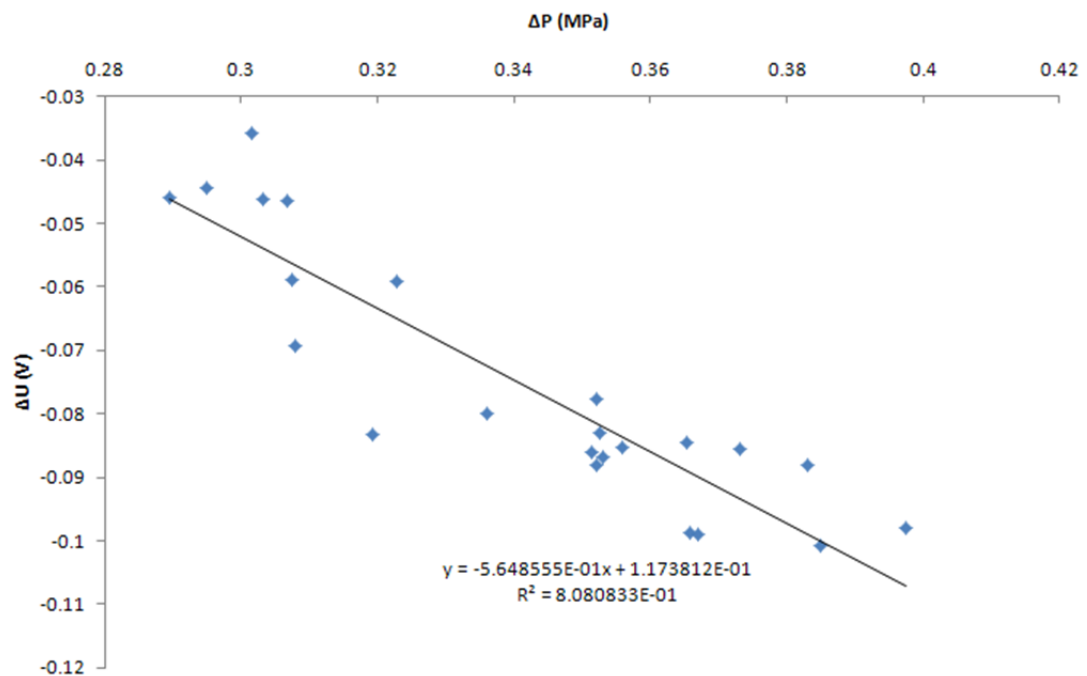
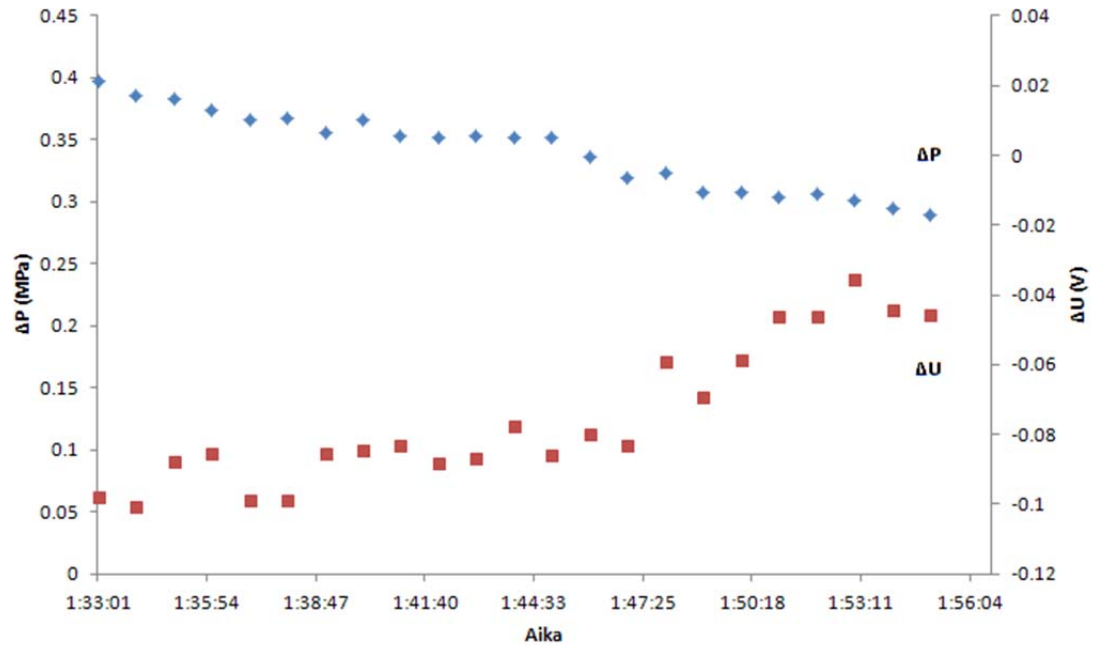
LIITE 3: ΔU :N JA ΔP :N ARVOT SEKÄ NIIDEN SUHDE AMMONIAKKILIUKSESSA (PH 7,2) HUONEENLÄMPÖTILASSA



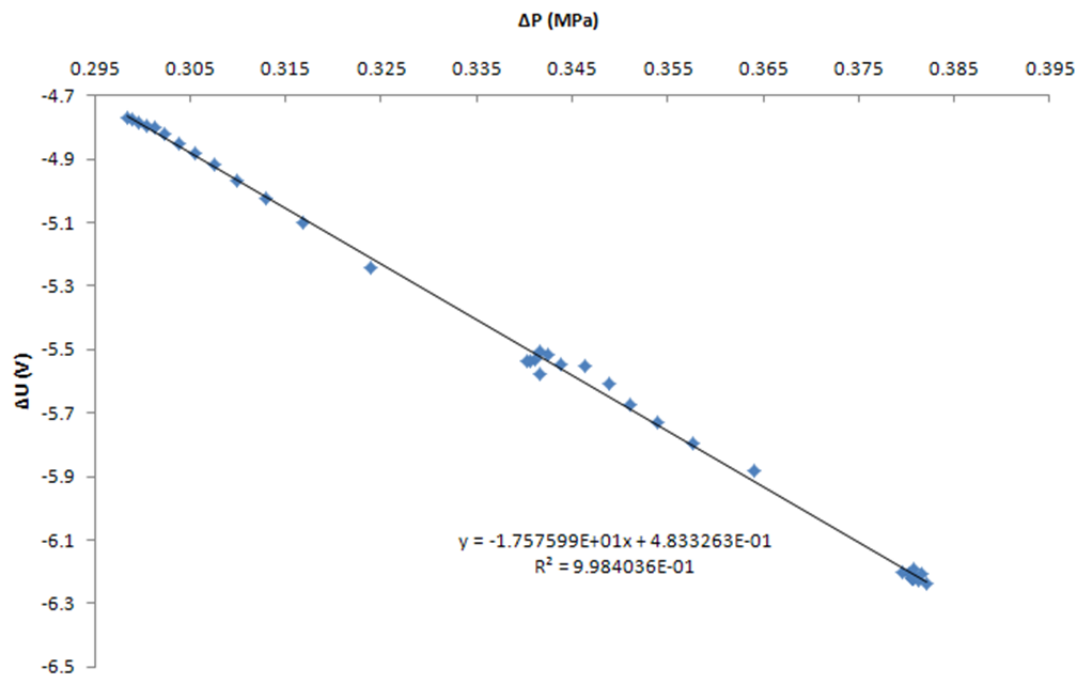
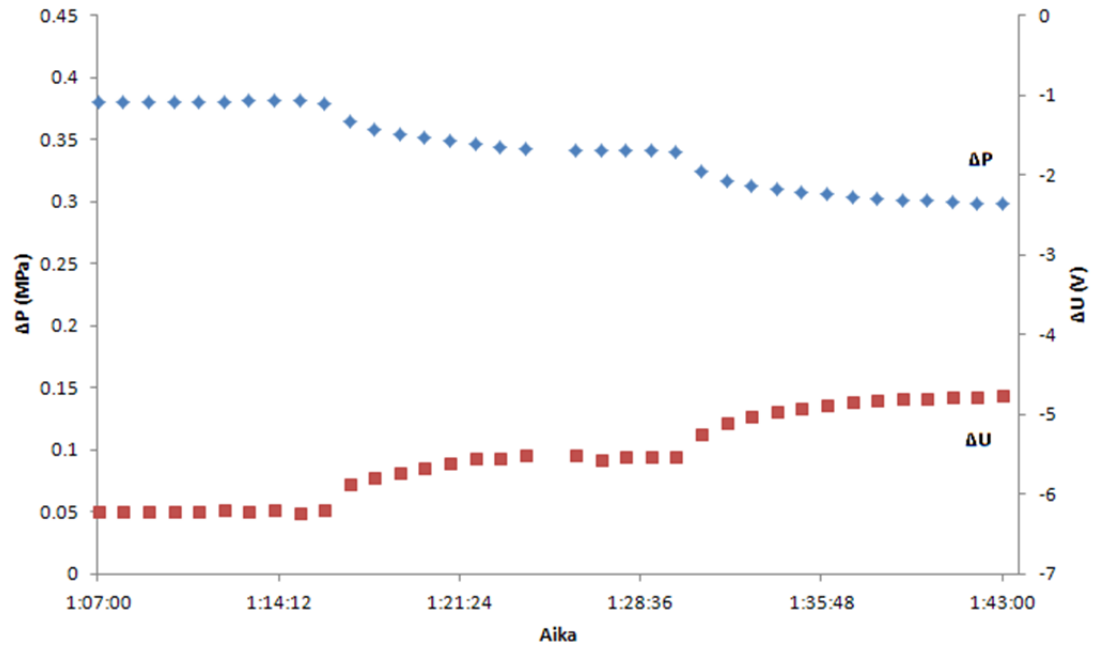
LIITE 4: ΔU :N JA ΔP :N ARVOT SEKÄ NIIDEN SUHDE AMMONIAKKILIUKSESSA (PH 9,2) LÄMPÖLÄMPÖTILASSA 139 °C

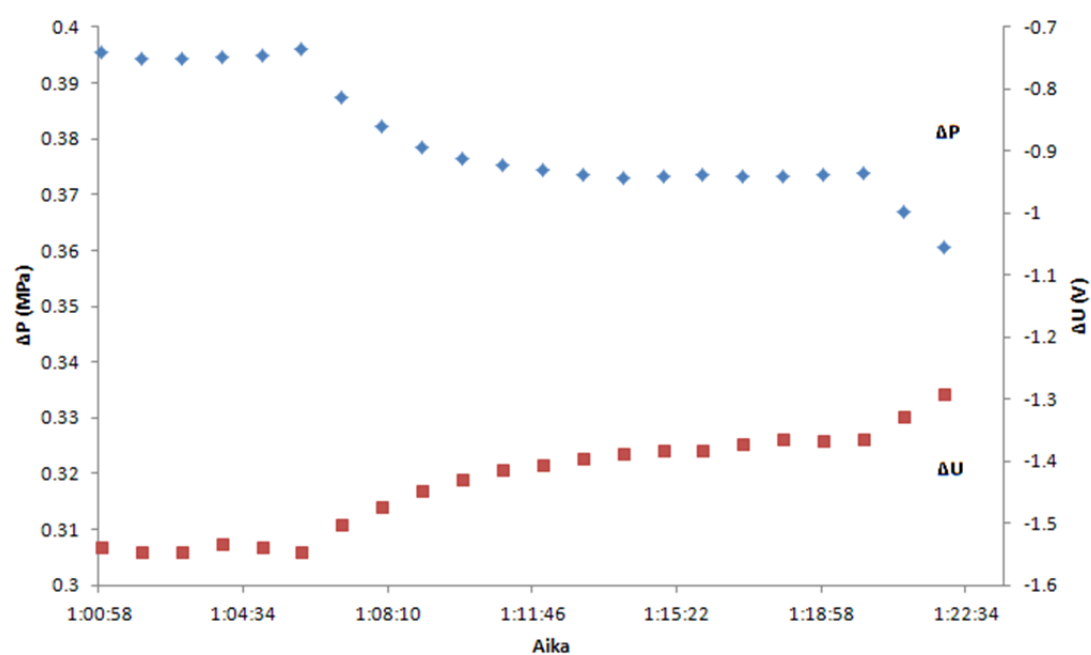


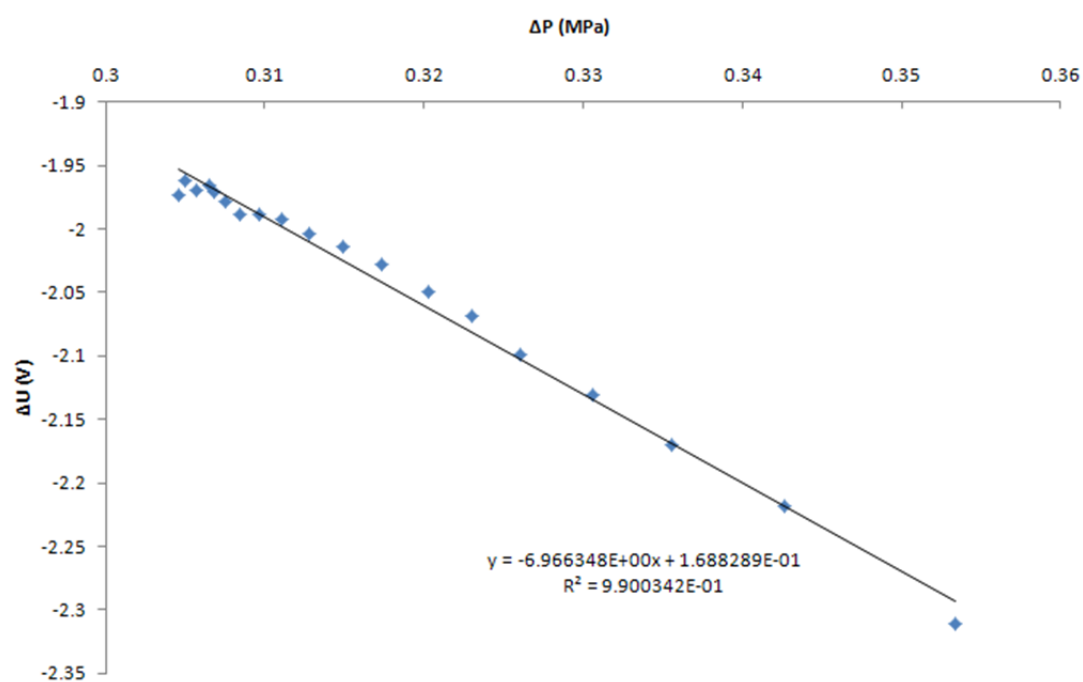
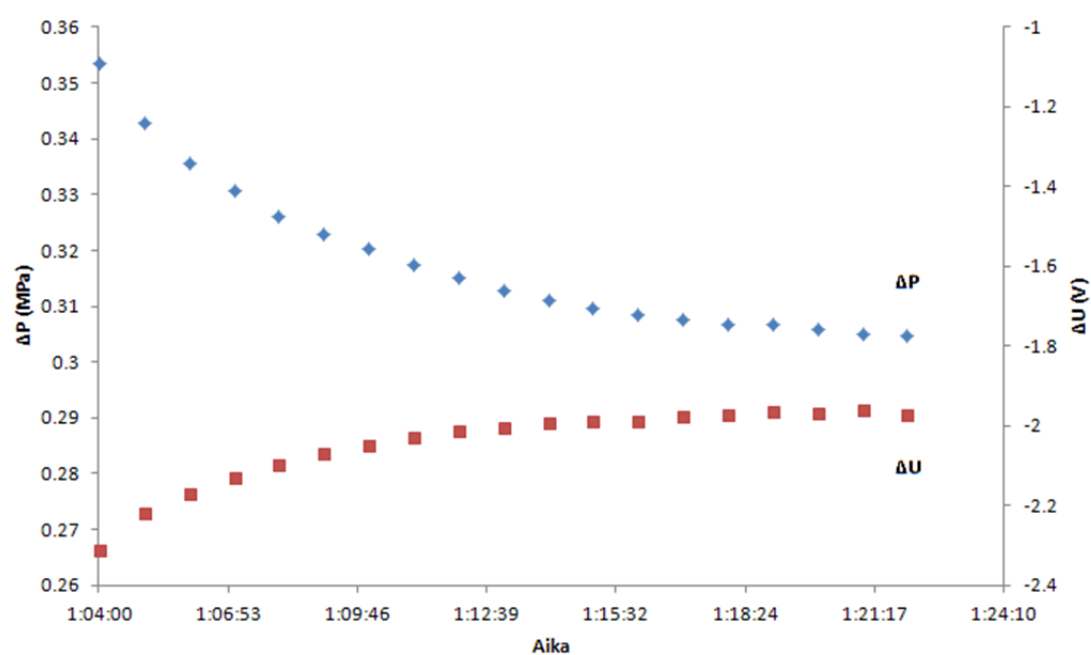
LIITE 5: ΔU :N JA ΔP :N ARVOT SEKÄ NIIDEN SUHDE AMMONIAKKILIUOKSESSA (PH 9,2) LÄMPÖ-LÄMPÖTILASSA 143 °C



LIITE 6: ΔU :N JA ΔP :N ARVOT SEKÄ NIIDEN SUHDE ETANOLIAMIINILIUOKSISSA (PH 9,2) HUONEENLÄMPÖLÄMPÖTILASSA







LIITE 7: ΔU :N JA ΔP :N ARVOT SEKÄ NIIDEN SUHDE MORFOLIINILIUOKSISSA (PH 9,2) HUONEENLÄMPÖLÄMPÖTILASSA

